

TECHNICKÁ UNIVERZITA V LIBERCI
FAKULTA TEXTILNÍ

DIPLOMOVÁ PRÁCE

LIBEREC 2014

Bc. Vlastimil Antoš

TECHNICKÁ UNIVERZITA V LIBERCI

FAKULTA TEXTILNÍ



Studijní program: N3108 Průmyslový management

Studijní obor: Management jakosti

Funkční vlastnosti nanokompozitních materiálů

Characterization of nanocomposite materials for
functional properties

Autor: Bc. Vlastimil Antoš

Vedoucí diplomové práce: doc. Rajesh Mishra, Ph.D.

Rozsah práce:

Počet stran textu	88
Počet obrázků	23
Počet tabulek	8
Počet grafů	9
Počet stran příloh	6

Zadání

Název: Funkční vlastnosti nanokompozitních materiálů

Vedoucí práce: Rajesh Mishra, PhD

Konzultant: prof. Ing. Jiří Militký, CSc, EURING

Zadání:

1. Vypracujte rešerši na téma nanokompozitní materiály a jejich charakterizace se zaměřením na termální, elektrické a elektromagnetické vlastnosti. Popište a zhodnoťte tvorbu kompozitů s různým typem a obsahem částic, např. celulóza, uhlík, křemík, popílek.
2. U vybraných vzorků kompozitů popište jejich způsob tvorby a strukturu a proveďte měření termických, elektrických a elektromagnetických vlastností.
3. Proveďte hodnocení vlivu velikosti a obsahu nanočástic v kompozitu na uvedené vlastnosti.

Doporučená literatura:

1. Qi. Zhao and S. V. Hoa: *Toughening Mechanism of Epoxy Resins with Micro/Nano Particles*, Journal of Composite Materials 41: 201(2007)
2. Y. Zheng, R. Ning and Y. Zheng: *Study of SiO₂ Nanoparticles on the Improved Performance of Epoxy and Fiber Composites*, Journal of Reinforced Plastics and Composites 24, 223 (2005)
3. Th. V. Kosmidou, A.S.Vatalis, C.G.Delides, E.Logakis, P.Pissis, G.C.Papanicolaou: *Structural, mechanical and electrical charecterization of epoxy-amine/carbon black nanocomposites*, eXPRESS Polymer Letters 2: 364(2008)
4. WANG Yanbing, HUANG Zhixiong, ZHANG Lianmeng, MEI Qilin: *Mechanical and Thermal Properties of Polysiloxanes and NBR Elastomer*, Journal of Wuhan University of Technology- Mater. Sci. Ed. 21,(2006)
5. Li-Nuan Tsai, Y-T Cheng, and Wensyang Hsu: *Nanocomposite Effects on The Cofficient of Thermal Expansion Modification for High Performance Electro-Thermal Microactuator*, *Micro Electro Mechanical Systems*, 467, (2005)

Prohlášení

Byl jsem seznámen s tím, že na mou diplomovou práci se plně vztahuje zákon č. 121/2000 Sb., o právu autorském, zejména § 60 – školní dílo.

Beru na vědomí, že Technická univerzita v Liberci (TUL) nezasahuje do mých autorských práv užitím mé diplomové práce pro vnitřní potřebu TUL.

Užiji-li diplomovou práci nebo poskytnu-li licenci k jejímu využití, jsem si vědom povinnosti informovat o této skutečnosti TUL; v tomto případě má TUL právo ode mne požadovat úhradu nákladů, které vynaložila na vytvoření díla, až do jejich skutečné výše.

Diplomovou práci jsem vypracoval samostatně s použitím uvedené literatury a na základě konzultací s vedoucím diplomové práce a konzultantem.

V Liberci dne 6.1.2014

Podpis

Poděkování

Tímto bych rád poděkoval všem, kteří se nějakým způsobem podíleli na zpracování této diplomové práce. Můj velký dík si především, zaslouží vedoucí mé diplomové práce doc. Rajesh Mishra, Ph.D., za podporu, konzultace a věnovaný čas při vypracovávání této diplomové práce. Další kdo zaslouží můj velký vděk je doktor Vijay Baheti, který mi pomohl s experimentální částí a veškerým měřením.

V neposlední řadě bych rád poděkoval rodičům za umožnění studií a za podporu během celé doby studia. Dále bych rád poděkoval své přítelkyni za trpělivost a morální podporu během vypracování diplomové práce.

Abstrakt

Diplomová práce byla zaměřena na funkční vlastnosti tenkých nanokompozitních fólií z PLA matrice a výplně z jutových nanovláken. Cílem pokusů bylo ověřit vliv různého obsahu nanovláken na tepelné, elektrické a elektromagnetické vlastnosti. Také byl zkoumán vliv chemické úpravy jutových nanovláken na výsledné vlastnosti materiálu. Práce je rozdělena do dvou samostatných částí. V teoretické části je popsáno základní rozdělení kompozitů, vliv matrice a výplně na výsledné vlastnosti kompozitu. Jsou zde popsány některé druhy používaných výplní nanokompozitů (skleněná, uhlíková, přírodní vlákna). Také je zde popsána výroba PLA a použití PLA nanokompozitních fólií. Vlastnosti materiálů a způsoby charakteristiky jako DMA a DSC.

V praktické části je popsáno testování a ověřování vlastností tenkých nanokompozitních PLA fólií s jutovými nanovláknami. Nejprve je zde popsáno chemické ošetření jutových vláken. Poté příprava jutových nanovláken pomocí vysokoenergetického planetového mlýna. Samotná příprava fólií a testování tepelných, elektrických a elektromagnetických vlastností.

Klíčová slova: nanokompozity, PLA, jutová nanovláknina, DMA, DSC

Abstract

This diploma thesis is focused on the functional properties of thin nanocomposite films made out of PLA matrix and jute nanofiber filler. The goal of the experiments was to test the effect of varying percentage of nanofiber content on thermal, electric and electromagnetic properties. Furthermore, the effect of chemical modification of jute nanofibers on resulting properties was examined. The whole thesis consists of two individual parts. In the first theoretical part the fundamental classification of composites and the effect of matrix and filler on the resulting properties of composite is described. Specifically, some types of nanocomposites, which are used in practice (glass, carbon and natural fibres) are considered. There is also described the manufacture and application of PLA nanocomposite films. At last, properties of materials and methods for thermal characteristics such as DMA and DSC are explained.

The experimental part describes the testing and characterization of PLA nanocomposite thin films with jute nanofibers. First, there was need to explain the chemical treatment of jute fibers and then the preparation thereof through a high energy planetary milling method. The last part describes the preparation of the film itself and testing of its thermal, electric and electromagnetic properties.

Keywords: nanocomposites, PLA, jute nanofibers, DMA, DSC

Obsah

Úvod.....	12
1 Teoretická část	14
1.1 Kompozity.....	14
1.1.1 Rozdělení kompozitních materiálů	15
1.1.2 Úloha matrice v kompozitu.....	19
1.1.3 Úloha výztuže v kompozitu	19
1.2 Nanokompozity	20
1.2.1 Rozdělení nanokompozitů	21
1.3 Matrice nanokompozitů.....	23
1.3.1 Polymerní nanokompozity.....	23
1.3.2 Polymery a biopolymery.....	23
1.3.3 Kyselina polymléčná (PLA)	25
1.3.4 Nanokompozitní PLA folie.....	30
1.4 Výplně nanokompozitů	32
1.4.1 Skleněná vlákna	33
1.4.2 Uhlíková a grafitová vlákna.....	35
1.4.3 Plastová vlákna	35
1.4.4 Keramická vlákna	36
1.4.5 Přírodní vlákna	36
1.4.6 Jutová vlákna	40
1.5 Povrchové úpravy výztuží.....	43
1.6 Metody charakterizace	44
1.6.1 DMA – Dynamická mechanická analýza	44
1.6.2 DSC – Diferenční skenovací kalorimetrie	46
1.7 Tepelné vlastnosti materiálů.....	49
1.7.1 Tepelná stabilita.....	49
1.7.2 Tepelná vodivost.....	49
1.7.3 Ohnivzdornost	50
1.8 Elektrické vlastnosti nanokompozitů	51
1.8.1 Přenos elektrického náboje	51
1.8.2 Vodivost nanokompozitu.....	51
1.8.3 Izolační vlastnosti nanokompozitů	52
1.8.4 Rezistivita nanokompozitu	52
1.8.5 Relativní permitivita	53

1.9	Elektromagnetické vlastnosti nanokompozitů.....	53
1.9.1	Elektromagnetické stínění.....	53
1.10	Faktory ovlivňující dynamické mechanické vlastnosti polymerů.....	55
1.10.1	Teplota.....	55
1.10.2	Frekvence.....	56
1.10.3	Krystalinita	56
2	Experimentální část.....	57
2.1	Metodika	57
2.1.1	Materiál.....	57
2.1.2	Chemické ošetření krátkých odpadních vláken juty	58
2.1.3	Příprava nanovláken juty	59
2.1.4	Příprava tenkých nanokompozitních fólií.....	61
2.1.5	Testování tenkých fólií pomocí DMA a DSC.....	62
2.1.6	Měření elektrické rezistivity	64
2.1.7	Měření elektromagnetického stínění.....	64
3	Výsledky a diskuze	65
3.1.1	Morfologie krátkých odpadních jutových vláken po chemickém ošetření	65
3.1.2	Morfologie a velikostní distribuce jutových vláken po mletí	66
3.1.3	Morfologie nanokompozitních fólií.....	68
3.1.4	Povrchová a objemová rezistivita	69
3.1.5	Elektromagnetické vlastnosti.....	71
3.1.6	DSC nanokompozitních tenkých fólií a její vyhodnocení	72
3.1.7	DMA nanokompozitních tenkých fólií a její vyhodnocení.....	74
	Závěr	78
	Literatura	80
	Seznam obrázků	87
	Seznam tabulek	88
	Seznam grafů.....	89
	Seznam příloh	90

Seznam použitých zkratek a symbolů

λ	vodivost
CMC	kompozit s keramickou maticí (Ceramic Matrix Composites)
DMA	dynamická mechanická analýza
DSC	dynamická skenovací kalorimetrie
DTA	diferenční termická analýza
E^*	komplexní modul
E'	elastický modul
E''	ztrátový (viskózní) modul
EM pole	elektromagnetické pole
FESEM	autoemisní elektronová mikroskopie (Field Emission Scanning Electron Microscopy)
grad T	gradient teploty
K_s	koeficient stínění
MMC	kompozit s kovovou maticí (Metal Matrix Composites)
M_w	molární hmotnost
PDLA	poly (Dlaktid)
PLA	Kyselina polyléčná
PLLA	poly (Llaktid)
PMC	kompozit s polymerní maticí (Polymer Matrix Composites)
PTC	pozitivní teplotní závislost (positive thermal coefficient)
q	intenzita toku tepla
SE	efektivita stínění (Shielding Effectiveness)
SEM	rastrovací elektronový mikroskop
R_s	povrchová rezistivita materiálu
UTWMJNF	chemicky neošetřená za mokra namletá jutová nanovlákna

Tg	teplota skelného přechodu
Tm	teplota tání
Tan δ	ztrátový faktor (ztrátový úhel = E''/E')
TWMJNF	chemicky ošetřená za mokra namletá jutová nanovlákna
Vs	objemová rezistivita materiálu

Úvod

Složené neboli kompozitní materiály (kompozity) mají před jednoduchými homogenními materiály řadu předností. Kombinací dvou nebo více materiálů, popřípadě několika fází, lze výhodně kombinovat i jejich vlastnosti. Poptávka se v dnešní době zaměřuje na výsledné vlastnosti materiálu, a proto se výroba neustále zdokonaluje a umožňuje tak vyrobit vhodný materiál přesně pro potřeby zákazníka. Oblast mikročástic, nanočástic a kompozitů je jedním z nejdynamičtěji se rozvíjejících odvětví současnosti jak v průmyslových aplikacích, tak i ve výzkumu a vývoji. V poslední době se stále častěji inovační úsilí soustřeďuje na výrobky obsahující nanočástice a nanomateriály. Rovněž v praktických aplikacích se s nanomateriály začínáme setkávat stále častěji.

Tato diplomová práce se zabývá funkčními vlastnostmi nanokompozitů. Přesněji zkoumá vybrané tepelné, elektrické a elektromagnetické vlastnosti tenkých nanokompozitních fólií. Složených z matrice PLA, což je biodegradabilní polymer. A z nanovláken juty.

Biodegradabilita a přírodní zdroje jsou v současnosti velkým hitem hlavně z důvodu zvýšeného zájmu o ochranu životního prostředí, ale také kvůli snižující se dostupnosti ropy. Biodegradabilní polymery a přírodní materiály mají tu výhodu, že po splnění svého výrobního účelu se nestanou toxickou zátěží pro životní prostředí ve formě nerozložitelných odpadů. Také mohou být zahrnuty do procesu kompostování. Biodegradabilní fólie by měly nalézt využití v potravinovém nebo zemědělském průmyslu jako obalové materiály.

Jako výplň byla použita krátká odpadní jutová vlákna, která by jinak skončila jako odpad, který vznikl při průmyslovém předení nití. Tato krátká vlákna většinou nemohou být použita opakovaně k předení a končí jako vlákenný odpad. Při přípravě plniva byla část vláken chemicky ošetřena a poté byla rozemleta ve vysokoenergetickém planetovém mlýně na velikost nanovláken.

Hlavním cílem bylo testování nanokompozitních PLA fólií s různým procentuálním přírůstkem jutových nanovláken. Bylo také zkoumáno, jaký vliv má necelulózový obsah na vláknech na konečné vlastnosti. A proto byly připraveny fólie

jak s chemicky ošetřenými nanovlákný juty, kde byl odstraněn necelulózový obsah, tak fólie s chemicky neošetřenými nanovlákný juty.

1 Teoretická část

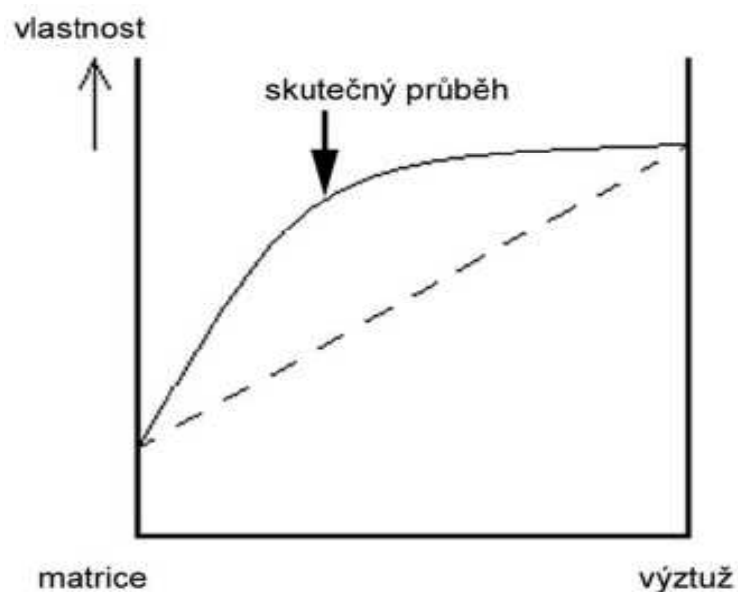
1.1 Kompozity

Pod pojmem kompozitní materiály rozumíme heterogenní materiály složené ze dvou nebo více fází, které se vzájemně výrazně liší svými mechanickými, fyzikálními a chemickými vlastnostmi. Tyto složky se dále dělí na matrici a výztuž. Matricí bývá označována spojitá, obvykle poddajnější složka, která slouží jako pojivo výztuže. Výztuží bývá označována tvrdší, tužší a pevnější nespojitá složka. Pro kompozitní materiály je dále charakteristické, že se vyrábějí mechanickým mísením jednotlivých složek. Tím se liší např. od slitin, které jsou rovněž heterogenní.

Pro kompozitní materiály je charakteristický tzv. synergismus, což znamená, že vlastnosti kompozitu jsou vyšší, než by odpovídalo pouhému poměrnému sečtení vlastností jednotlivých složek. Existence synergismu je velmi významná, neboť vede k získávání materiálů kvalitativně zcela nových vlastností. Synergický efekt můžeme vidět na obrázku 1.

Typickým příkladem synergického chování je kompozit složený z keramické matrice vyztužené keramickými vlákny. I když jsou jak matrice, tak vlákna samostatně velmi křehké, výsledný kompozit je charakteristický určitou mírou houževnatosti, takzvanou odolností proti náhlému křehkému porušení. [1,2,3]

Kompozity mohou být jednovrstvé a vícevrstvé. Jednovrstvé kompozity jsou tvořeny dlouhými vlákny, která jsou orientovaná jednosměrně nebo dvousměrně. Také mohou být tvořeny krátkými vlákny, která jsou orientovaná nebo nahodile orientovaná. Mezi vícevrstvé kompozity patří lamino, laminát a hybridní laminát. Vícevrstvé kompozity skládající se z materiálů, které jsou v každé vrstvě stejné, se nazývají lamináty. Hybridní laminát se skládá z vrstev, které jsou tvořeny různými materiály. Lamino je jedna vrstva vícevrstvého vláknového kompozitu.[4]

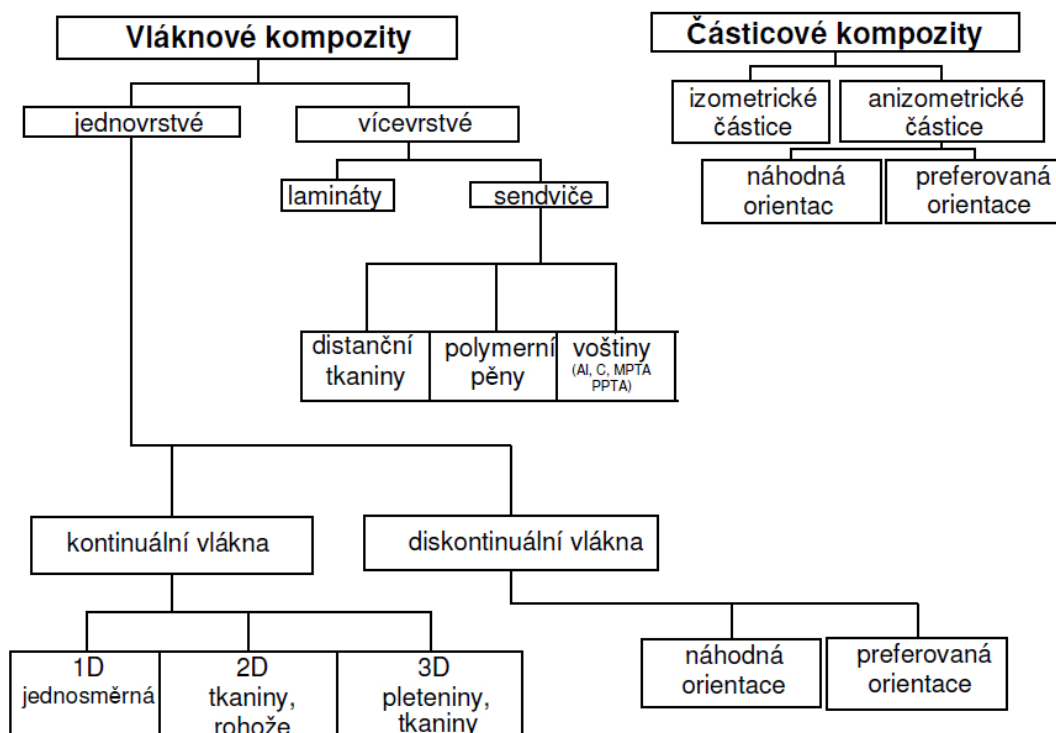


Obrázek 1 Synergické chování složek kompozitu.[3]

1.1.1 Rozdělení kompozitních materiálů

Kompozitní materiály lze rozdělit dle mnoha kritérií. V praxi je nejobvyklejší rozdělení dle geometrického charakteru výztuže a typu matrice.[5]

- Rozdělení mikrokompozitních materiálů podle geometrie a orientace výztuže je patrné z následujícího schématu na obrázku 2.



Obrázek 2 Rozdělení kompozitních materiálů podle geometrie a orientace výztuže [5]

➤ **podle typu matrice:**

- a) s kovovou maticí (MMC – Metal Matrix Composites) -výhodou je vyšší hustota kovů oproti polymerům, což umožňuje použití v mechanicky náročnějších aplikacích a zaručuje výrazně lepší tepelnou vodivost. Například slitiny, kovy zpevněné disperzemi, kovy vyztužené částicemi, kovy vyztužené vlákny.

- b) s keramickou maticí (CMC – Ceramic Matrix Composites) a ostatní organické kompozity. V případě keramických matic by teoreticky mohla být použita téměř jakákoli keramika. Účelem použití tohoto typu matrice je zvýšení houževnatosti materiálu, vyrovnaní pevnosti (v různých směrech působení) či zvýšení teplotní odolnosti matrice. Typicky používané jsou materiály na bázi SiO_2 , Al_2O_3 , ZrO_2 či Si_3N_4 . Vrstvené keramické struktury jsou ukládány v plátech na sebe. Vykazují téměř izotropní vlastnosti, pro které jsou využívány.

- c) s polymerní maticí (PMC – Polymer Matrix Composites) - polymerní matrice nemají tepelnou odolnost matic keramických nebo kovových, ale jsou lehké a je možno je zpracovávat do velice komplikovaných tvarů. Výrobních postupů kompozitních materiálů s polymerní maticí je nepřeberné množství a řada výrobců používá vlastní metody vhodné pro konkrétní aplikace. Tyto materiály lze navíc spojovat lepením, lisováním nebo mechanicky.
(Polymerní matrice dále dělíme podle použitých polymerů na termoplasty a reaktoplasty).

➤ **podle druhu zpevňující fáze na:**

- a) kompozity se zpevňující fází kovovou
- b) kompozity se zpevňující fází skleněnou
- c) kompozity se zpevňující fází keramickou
- d) kompozity zpevněné vláknovými monokrystaly (tzv. whiskery)

➤ **podle tvaru dispersní fáze:**

- a) částicové (s částicemi malými, nebo velkými)

U tohoto druhu kompozitu se setkáváme s výztuží, která je tvořena částicemi majícími přibližně stejné rozměry ve všech směrech. Částice jsou kulovité, destičkovité, tyčinkovité nebo mohou mít jakýkoliv jiný pravidelný nebo nepravidelný tvar. Částicové kompozity mívají menší pevnost a tuhost než kompozity s dlouhými vlákny, jsou však obvykle mnohem levnější. Také zpravidla obsahují nižší objemový podíl výztuže než vláknové kompozity a jejich další nevýhodou je jejich větší křehkost. [6]

- b) vláknové (s dlouhými vlákny (poměr délka/průměr je >100) nebo krátkými vlákny (poměr délka/průměr je <100))

V současné době jsou vyvíjeny materiály, které mají ve své struktuře zahrnutu možnost recyklace, čímž je snížena potenciální zátěž životního prostředí po skončení užitého cyklu výrobku. Materiály, které netvořily nosné části konstrukcí, se nahrazují plasty vzhledem k jejich omezeným mechanickým vlastnostem. Avšak polymerní kompozity se díky širokému spektru vlastností mohou rovnat tradičním konstrukčním materiálům. Největšího potenciálu v této oblasti dosáhly kompozity, ve kterých vystupuje polymer jako matrice a výztuž představují anorganická nebo organická vlákna. [7]

Tento typ kompozitních materiálů kombinuje vysokou pevnost tuhých výztuží s vysokou houževnatostí pružné polymerní matrice, přičemž na celkové vlastnosti kompozitu mají vliv vlastnosti vyztužujících vláken, matrice, mezivrstev, objemový zlomek vláken v matrici a jejich geometrie či orientace v matrici. Nejrozšířenějším typem vláknové výztuže jsou bezesporu skleněná vlákna, která tvoří okolo 90 % celkové produkce kompozitních materiálů. Mezi další vláknové výztuže můžeme zařadit vlákna uhlíková, aramidová, polyetylenová, ale také vlákna přírodní [8]

- c) strukturní (vrstvené) se rozděluje na hybridy (využití společné matrice s různými typy zpevňující fáze) a lamináty.

Špičkové kompozity, které obsahují kontinuální vlákna a polymerní matrici se většinou vyrábějí technologií postupného ukládání elementárních vrstev. Vzniká tak vrstevnatý výrobek – laminát, jehož tloušťka je oproti plošným rozměrům (šířce a délce) obvykle velmi malá (jedná se vlastně o laminátovou skořepinu).[9]

➤ **podle struktury matrice a dispersní fáze:**

a) makrokompozity - mají výztuž o velikosti příčného rozměru 10^0 až 10^2 mm a jejich využití je především ve stavebnictví – výroba železobetonu, což je beton zpevněný ocelovými lany nebo ocelovými pruty. Dalším makrokompozitním materiálem jsou např. polymer-betony, které obsahují drcené kamenivo a pryskyřici. Mezi makrokompozitní materiály se dají považovat také vícevrstvé materiály a konstrukce, jako jsou chodníky a vozovky.

b) mikrokompozity - velikost výztuže vláken či částic jsou v příčném rozměru v rozmezí mikrometrů. Jejich výhodou je menší hustota a tím pádem příznivější poměr pevnosti v tahu a modulu pružnosti vůči hustotě, díky tomu tyto materiály dosahují velké měrné pevnosti a měrného modulu. Velké využití v průmyslu.

c) nanokompozity - materiály, které obsahují vyztužující částice, jenž mají alespoň jeden příčný rozměr řádově v nm (průměr částice či vlákna nebo tloušťka destičky). Objemové zlomky plniv u nanokompozitů se pohybují řádově v procentech, obsah nanoplňiva víc jak 10% je neobvyklý.

1.1.2 Úloha matrice v kompozitu

Úlohou matrice v kompozitním materiálu, je spojovat výztuže dohromady, zajistit správné rozmístění výztuže v příčném řezu, aby byly zajištěny dobré mechanické vlastnosti. Spojitá složka, která zastává funkci pojiva výztuže a chrání většinou křehká vlákna, se nazývá matrice. Polymerní matrice jsou výrazně poddajnější než vlákna. Pevnost v tahu je u všech matric menší, než pevnost v tahu vláken (u polymerních matric až o dva řády). Druh matrice určuje také další vlastnosti, jako je odolnost proti korozi, elektricko-izolační vlastnosti, odolnost proti teplotě a ohni.[3]

1.1.3 Úloha výztuže v kompozitu

Úkolem výztuže v kompozitním materiálu je především zajistit zvýšení mechanických vlastností, jako je pevnost a tuhost. Avšak i elektrické vlastnosti závisí na výztuži, a proto typ výztuže má klíčový vliv na vlastnosti profilu.

Na výztuže vláknitých kompozitů jsou kladeny velké nároky z hlediska mechanických i chemických vlastností. Pro výrobu kompozitních materiálů je důležité použít výztuž splňující následující podmínky. Taková výztuž musí být dostatečně pevná a mít dobrou adhezi k matrici. Dále musí splňovat podmínky dobré zpracovatelnosti. Nelze použít vlákna s výbornou pevností v tahu, která nejsou dostatečně tepelně a chemicky odolná, nebo není možné je průmyslově zpracovat do požadované podoby, protože nejsou dostatečně ohebná například pro pletení. Vývoj a hledání vhodných materiálů jsou tudíž finančně velice náročné.

Běžně užívaným typem výztuže je skleněné vlákno, uhlíkové vlákno a kevlarové vlákno. Skleněné vlákno dává kompozitu všeobecně dobré vlastnosti, zatímco uhlíková vlákna dodávají vysokou tuhost. Kevlarová vlákna umožní, aby profil odolával rázům. Profily vyztužené skleněným vláknem zajišťují elektrickou izolaci i elektromagnetickou transparentnost, zatímco karbonová vlákna zajišťují elektrickou vodivost profilů.[3]

Pro splnění těchto požadavků, musí být splněny určité podmínky. Typ a způsob uložení výztuže má klíčový vliv na vlastnosti kompozitního materiálu.

Musí být splněny tyto podmínky:

- Vyztužující vlákna musí být pevnější než matrice
- Vyztužující materiál musí mít vyšší tuhost než matrice
- Matrice se nesmí porušit dříve než vlákno

1.2 Nanokompozity

Nanokompozity jsou dvoufázové materiály obsahující plnivo, které má alespoň jeden rozměr v nanometrech, rozptýlené v polymerní matrici. Jejich název byl odvozen z rozměrů plniv. Tyto materiály jsou relativně mladé, jejich výzkum a vývoj stále probíhá. Jejich využití je ve speciálním odvětví průmyslu, jako je průmysl letecký, vojenský a kosmický. Pro tyto průmysly jsou dnes již nanokompozity nepostrádatelnou součástí. Nanokompozity totiž mohou mít mechanické vlastnosti srovnatelné s doposud užívanými materiály, avšak jsou mnohem lehčí, což má za důsledek například vyvinutí větší rychlosti, či úsporu paliva. Ze stejného důvodu se nanokompozity začali využívat v průmyslu automobilovém. Snížené hmotnosti se zachováním mechanických vlastností také vděčí za využití ve stavebnictví. Právě automobilový a stavební průmysl jsou odvětvími, ve kterých se běžný člověk nejčastěji dostává do kontaktu s nanokompozity – vyrábějí se z nich různé části automobilů, jak interiérové, tak exteriérové, ořezuvzdorné laky, ve stavebnictví například nosníky, izolační materiály, různé laky a nátěry. Dále se také využívají v průmyslu kosmetickém, zemědělském, elektrotechnickém, ale také ve sportovním.[10]

V současné době se ale využití nanokompozitu zkoumá téměř ve všech průmyslových odvětvích. Tato práce se převážně zaměřuje na nanokompozitu založeném na biodegradabilním polymeru PLA s přídavkem plniva z přírodních jutových nanovláken. Tyto nanokompozity by mohly najít uplatnění v potravinářství. Jako obalové materiály, které by nezatěžovaly po splnění svého účelu životní prostředí tak jako syntetické obaly. Navíc se jedná o obaly, které by dokázaly konkurovat i cenou současným materiálům.

1.2.1 Rozdělení nanokompozitů

Nanokompozity lze rozdělit dle několika hledisek. Mezi nejdůležitější způsoby rozdělení nanokompozitů patří rozdělení podle typu polymerní matrice, tvaru zpevňující fáze a symetrie fyzikálních vlastností. Podle tvaru se dají rozdělit stejně jako kompozity na částicové, vláknenné a vrstevnaté nanokompozity.

Podle symetrie fyzikálních vlastností

Termín izotropní indikuje, že materiálové vlastnosti jsou ve všech směrech stejné (nejsou funkcí orientace). To znamená, že všechny roviny procházející jedním bodem tělesa vyrobeného z tohoto materiálu jsou rovinami symetrie materiálových vlastností.

Jako ortotropní označujeme materiál, který má tři vzájemně kolmé roviny symetrie materiálových vlastností. Jelikož jsou vlastnosti určovány strukturou, lze říci, že stejné roviny jsou i rovinami symetrie struktury kompozitu. V nejjednodušším případě to znamená, že těleso má jiné vlastnosti v jednom směru a jiné ve směru kolmém. Částicové kompozity lze ve většině případů považovat za makroskopicky izotropní, i když lokálně může mít jejich odezva neizotropní charakter (neizometrický tvar částic plniva).[7]

Jestliže vlastnosti materiálu nevykazují žádné roviny symetrie, hovoříme o anizotropním materiálu. V teorii kompozitů se setkáváme s pojmem kvaziizotropní materiál. To znamená, že daný kompozit je možno v makroskopickém měřítku (celý dílec) považovat za izotropní. Mikroskopicky je však takový materiál anizotropní. Je zřejmé, že s klesající symetrií vlastností narůstá počet materiálových konstant (parametrů), které je nutno znát k úplnému popisu vztahů mezi napětím a deformací daného kompozitního tělesa.[7]

Podle typu polymerní matrice

Termoplasty, kterými jsou například polystyren (PS), polypropylen (PP), polyetylen (PE), polykarbonát (PC), polyetylen tereftalát (PET) a další, jsou tuhé látky, které měknou a tečou při zvýšení teploty nad jistou charakteristickou teplotu. Touto teplotou může být teplota tání (T_m) u semikrystalických polymerů jako PP, PE, polyéteréterketon (PEEK), polyamid (PA), atd. nebo teplota skelného přechodu (T_g) u amorfních polymerů jako jsou polymetylmetakrylát (PMMA), PS, PC, atd. Po ochlazení pod tuto charakteristickou teplotu tekuté polymery opět přejdou do pevného skupenství. Charakteristickým strukturním znakem termoplastů jsou dlouhé molekuly a polymerační stupeň v rozmezí 103 až 106. Jednotlivé makromolekuly nejsou vzájemně vázány chemickými vazbami. Jejich vzájemné interakce, které zaručují kohezní pevnost polymerního tělesa, jsou většinou slabé van der Waalsovské interakce, vodíkové můstky, atd.[7]

Reaktoplasty, jakými jsou například epoxidy, bismaleimidy, polyimidy, nenasyčené polyestery, melaminy či fenol formaldehyd, jsou obvykle dodávány ve formě více či méně viskózních tekutin s konzistencí řídkého medu, tvořené relativně malými molekulami. Tyto "monomery" či "oligomery" jsou polymerizovány (vytvrzeny) chemickou reakcí vedoucí ke vzniku chemických vazeb mezi těmito malými molekulami po dodání katalyzátoru a iniciátoru. Vytvrzení probíhá buď za pokojové teploty, nebo za zvýšených teplot. Způsob, kterým vytvrzování probíhá, do značné míry ovlivňuje vlastnosti výsledného reaktoplastu. Jelikož při vytvrzování dochází ke vzniku chemických vazeb mezi jednotlivými malými molekulami, vzniká místo dlouhých lineárních molekul, které jsou charakteristické pro termoplasty, třídímenzionální polymerní síť s různou hustotou. V ideálním případě je celý makroskopický reaktoplastový výrobek vlastně jedinou obrovskou makromolekulou. Tento fakt způsobuje, že vytvrzený termoset zůstává v pevné fázi i po zahřátí, což zvyšuje jeho odolnost proti creepu a vysokým teplotám, i když to na druhé straně zvyšuje i jeho křehkost a omezuje recyklovatelnost.[7]

Termoplasty mají mezi aplikacemi nanokompozitů naprostou převahu. Kromě technologie výroby ovlivňuje volba termoplastické nebo reaktoplastové matrice především způsob tvarování, recyklaci a spojování jednotlivých komponent do konečného produktu.

1.3 Matrice nanokompozitů

Jako matrice nanokompozitů se nejčastěji používá matrice založená na polymerních materiálech.

1.3.1 Polymerní nanokompozity

Polymerní nanokompozity jsou poměrně nové materiály s výhodnými fyzikálními vlastnostmi, spojující elasticitu organické matrice na jedné straně s vlastnostmi většinou rigidní anorganické nanofáze na straně druhé. Přidáním nanočástic do polymerní matrice dochází u těchto materiálů k výrazným změnám mechanických, elektrických a dielektrických vlastností. Je známo, že oproti klasickým polymerům, či konvenčním kompozitům s mikročásticemi, dochází u příměsových polymerů ke zlepšení mechanických, tepelných i přechodných vlastností. Proto jsou dnes polymerní nanokompozity využívány v mnoha průmyslových odvětvích (automobilové komponenty, kosmický průmysl a další.)[11,12]

Jejich studium má význam jak z hlediska základního výzkumu, tak i z hlediska případných aplikací těchto materiálů v technické praxi. V poslední době se zkoumá využití snad ve všech odvětvích průmyslu.

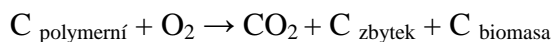
1.3.2 Polymery a biopolymery

Polymery jsou přírodní (biopolymery) nebo syntetické látky složené z velkého počtu atomů vázaných chemickými vazbami do dlouhých řetězců s velkou molární hmotností ($M_w > 1000 \text{ g.mol}^{-1}$). Tyto řetězce jsou pravidelně se opakující části, které se

nazývají monomerní jednotky. Představují tedy chemickou stavebnici, která umožňuje neobyčejnou proměnlivost struktur i vlastností výsledných látek.

Syntetické polymery vyvinuté v první polovině 20. století našly široké uplatnění v řadě aplikací a odvětví, především kvůli svým přednostem. Mezi tyto přednosti patří lehká váha, snadná zpracovatelnost, odolnost vůči chemikáliím, atmosférickým měřením a mikrobiálnímu společenství atd. Polymery umožnily rozvoj plastikářského průmyslu, gumárenství, průmyslu fólií a obalů, průmyslu nátěrových hmot a kompozitních materiálů, které ovlivnily vývoj od letectví až po sportovní vybavení. Polymery jsou neodmyslitelně spojeny se světovým hospodářstvím konce 20. století. Problém však nastává, jakmile se z těchto polymerů stane odpad, který již nelze využívat a musí se uložit na skládku. Často však tyto odpady končí i ve volné přírodě, kde způsobují řadu problémů (např. v mořském ekosystému mají tyto plastové odpady drastické účinky na vodní společenstvo, které si je často plete s potravou a po požití se jimi zadusí. Tento problém je umocněn tím, že většina syntetických materiálů je vyráběna tak, aby maximálně odolala vnějším vlivům životního prostředí. Z tohoto důvodu pak v tomto prostředí přetrvává desítky až stovky let bez výrazných změn. V posledních desetiletích se pohled na tento problém změnil a začaly se vyvíjet a zkoumat tzv. biodegradabilní syntetické polymery. [13,14,15,16]

Biodegradabilní polymery by měly mít dobré užitkové, mechanické a zpracovatelské vlastnosti a zároveň po opotřebení by se měly v dostatečném čase v přirozeném prostředí rozložit, aniž by zanechaly problematická rezidua. Během aerobní biodegradace je uhlík v polymeru přeměněn mikroorganismy na biomasu nebo humus, uhlíkaté zbytky a CO₂. [17]

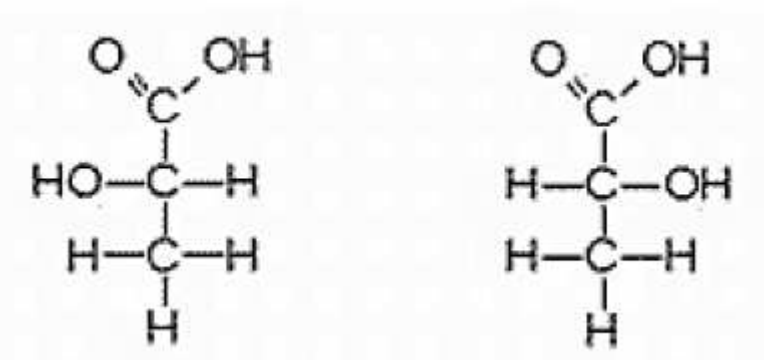


Mezi biodegradabilní polymery patří například Polyhydroxyalkanoate(PHA), Poly (lacticacid) (PLA), které jsou vyráběny z obnovitelných zdrojů. Ale také zde patří některé polymery založené na ropném původu, například Polycaprolactone (PCL), polyesteramide (PEA), alifatické kopolyestery (polybutylenesuccinate (PBS), polybutylenesuccinate-adipate (PBSA)) a aromaticko-alifatické kopolyestery (polybutyleneadipate-co-terephthalate (PBAT)).[18]

1.3.3 Kyselina polyléčná (PLA)

1.3.3.1 Kyselina mléčná

PLA je biodegradabilní termoplast odvozený od kyseliny mléčné (2-hydroxypropanová kyselina), která je nejrozšířenější karboxylovou kyselinou v přírodě. Kyselina mléčná byla objevena v roce 1780 švédským chemikem Carlem Wilhelmem Scheelem, který jí izoloval coby hnědý sirup ze zkyslého mléka. Je to jedna z nejrozšířenějších karboxylových kyselin nacházejících se v přírodě. Lze ji připravit chemickou syntézou nebo fermentačním procesem. Kyselina mléčná má dva optické izomery – L a D formu (obrázek 3). [19,20]

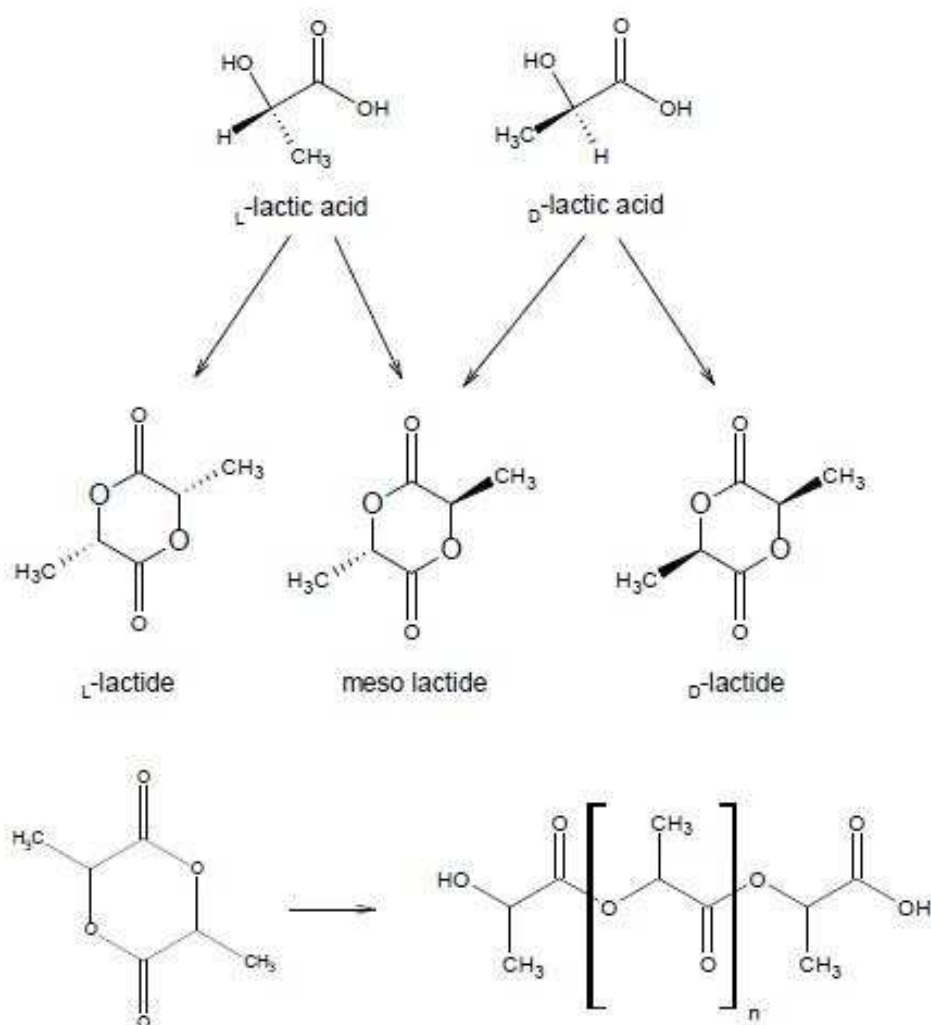


Obrázek 3L - kyselina mléčná (vlevo) a D - kyselina mléčná

Přirozenou a biologicky důležitou formu představuje izomer L, zatímco D kyselina mléčná může být produkována mikroorganismy či racemizací. Kyselina mléčná se primárně vyskytuje v mléčných produktech jako jogurty nebo kefíry. Komerčně se vyrábí procesem bakteriálního kvašení různých substrátů jako např. kukuřice, brambor, cukrové řepy anebo také zemědělských odpadních materiálů. Promotorem kvašení bývají bakterie *Bacillus acidilacti*, *Lactobacillus delbueckii* nebo *Lactobacillus bulgaricus*. Druh mikroorganismu závisí na příslušném sacharidu (pentoza, dextroza). [20]

1.3.3.2 Syntéza PLA

PLA vzniká polykondenzační reakcí z kyseliny mléčné a má strukturu lineárního polyesteru. Samotná polymerace probíhá otevíráním kruhu cyklického laktidu kyseliny mléčné, tzv. „ring opening polymerization“ (Obr. 9). Jako katalyzátory polymerace se používají alkoxidy hliníku a cínu. [20,21]



Obrázek 4 Syntéza PLA polymerací za otevření kruhu

L a D polylaktidy mají kromě stereochemie totožné vlastnosti. Racemickou směsí je DL polylaktid, který je na rozdíl od předešlých amorfní. Nezareagovaný monomer se musí odstraňovat etanolem, neboť zbytkový monomer působí jako změkčovadlo a snižuje pevnost, tepelnou stabilitu či životnost PLA. Při zpracování bývá reziduální monomer příčinou změn viskozity a reologických vlastností. [20,21,22]

Zjednodušeně lze polymeraci popsat například postupem výroby produktu Ingeo (NatureWorks). V prvním kroku probíhá kondenzační reakce vodného roztoku kyseliny mléčné za vzniku nízkomolekulárního prepolymeru. Ten je dále katalyticky přeměňován na cyklický dimer – laktid a odpařován. Laktidová směs se čistí destilací. Otevíráním laktidového kruhu nakonec vzniká vysokomolekulární PLA. Celý proces se obejde bez rozpouštědel a zbytkový monomer je recyklován v rámci procesu.[23]

1.3.3.3 Obecné vlastnosti PLA

Vlastnosti PLA se odvíjí od složení izomerů, zpracovatelských teplot a molekulární váhy. Polylaktidy existují ve třech formách. Opticky čisté polylaktidypoly(L-laktid) a poly(Dlaktid) neboli PLLA a PDLA jsou semikrystalické, zatímco ataktický poly(DL-laktid) je amorfní. Schopnost krystalizace klesá se stereoregularitou řetězců, pod 43% optické čistoty řetězce není krystalizace možná. Krystalické i amorfní polylaktidy se při pokojové teplotě chovají křehce. PLA je čirý bezbarvý termoplast podobný polystyrenu, který může být zpracováván stejně jako jiné termoplasty na vlákna či fólie. Směsi PLLA a PDLA vytváří stereoregulární komplexy se zvýšenou krystalinitou (rovněž rostou teploty tání a teploty rozkladu).

PLA se obecně rozpouští v dioxanu, acetonitrilu, chloroformu, dichlormethanu, 1,1,2 – trichlorethanu a dichloroctové kyselině. Nerozpouští se ve vodě, některých alkoholech a alkanech. Přehled základních vlastností PLA je uveden v tabulce 1.[24]

Fyzikální Vlastnosti	ITT [g/ 10 min]	4,3-2,4
	Hustota[g/cm ³]	1,25
	Zakalení	2,2
	Index žlutosti	20-60
Mechanické vlastnosti	Napětí na mezi kluzu [MPa]	53
	Tažnost [%]	10-100
	Ohybový modul [MPa]	3500-4500
Tepelné vlastnosti	Teplota skelného přechodu [°C]	55-56
	Teplota tání [°C]	120-170

Tabulka 1 Materiálové vlastnosti PLA (NatureWorks) [24]

PLA má nejvyšší modul pružnosti (až 3,5 GPa) z běžných obalových plastů PP, PS, SBS a PET, což ho předurčuje k výrobě lehkých, pevných, tuhých a tenkostěnných výrobků. Nižší teplota měknutí nedovoluje plnění za tepla a omezuje trvalé použití pouze do teploty 45°C. Hodí se tedy na balení chlazených potravin. Hodnoty propustnosti plynů a světelného záření splňují požadavky pro balení masa, mléčných výrobků, ovoce a zeleniny. Úprava koronovým výbojem umožňuje potisk, metalizování a opatřování bariérovými povlaky.[25]

Významná vlastnost - biologická odbouratelnost spočívá v hydrolýze a rozpadu esterových řetězců, což způsobuje vlhkost a zvýšená teplota (podmínky při kompostování). Jestliže při teplotě 4°C a 100% relativní vlhkosti trvá úplné odbourání na oxid uhličitý a vodu přes 10 let, při 25°C a 20% relativní vlhkosti pak 4,8 roku a při 60°C trvá za stejné vlhkosti jen 2,5 měsíce.[25]

1.3.3.4 Aplikace PLA

Vzhledem k dobré bioresorbci a biokompatibilitě v lidském těle nachází PLA využití v medicínských aplikacích jako např. vstřebatelné chirurgické nitě, nosiče tkání a protetické materiály. Materiál nesmí být toxický, karcinogenní, mutagenní, alergenní a nesmí obsahovat nečistoty.[20,26]

PLA může plnit úlohu obalového materiálu, přičemž limitující jsou náklady na výrobu. Kupříkladu společnosti Dannone a McDonald's zavádějí jogurtové kelímky a přístroje z polylaktidu. [26]

Také firma NatureWorksLLC se zabývá výrobou široké škály obalových aplikací – folií, tepelně tvarovaných nádob nebo potahovaného papíru. Ecovio® je označení produktové řady společnosti BASF vhodné pro výrobky jako kompostovatelné nákupní tašky, odpadové pytle, mulčovací folie či potravinové obaly. Označení Biology nesou směsi PLA určené pro jednoduché zpracování vstřikováním od korporace Sukano. Jedná se o chemicky roubovaný polylaktid s vylepšenou rázovou houževnatostí a životností. Společnost RTP Corp. uvedla na trh sklem vyztužené PLA směsi navržené za účelem lepší pevnosti, tuhosti a tepelné odolnosti oproti nemodifikovanému PLA. Až dvakrát větší teplotu deformace (HDT) a až šestkrát vyšší rázovou houževnatost nových PLA směsí pod označením Terraloy BP-34001 oznámila firma Teknor Apex Corp. Materiál může být využit například pro přístroje nebo jako nádoby do mikrovlnné trouby. Výhodou tohoto materiálu je také kratší doba zpracování. [26,27]

Komerčně dostupné PLA folie a obaly se vyznačují lepšími mechanickými vlastnostmi než PS a podobnými jako PET. S klesajícími náklady na výrobu a s pokrokem charakteristických vlastností PLA lze očekávat další rozmach materiálu ve spotřebitelském i biomedicínském odvětví. [26]

1.3.4 Nanokompozitní PLA folie

V počátečním stádiu rozvoje byly aplikace PLA omezovány vysokými výrobními náklady, proto se využívaly pouze v oblastech jako je zdravotnictví (chirurgické nitě, chirurgie kostí, chemoterapie). S klesajícími náklady na výrobu se díky novým technologiím a rostoucí poptávce rozšířilo použití PLA pro obalové, textilní a kompozitní výrobky. V současné době lze PLA folie běžně produkovat, z čehož plyne obrovský potenciál PLA jakožto rozložitelného obalového materiálu. Limitujícím faktorem je tuhost fólii při pokojové teplotě, což ovšem lze kompenzovat vhodnými aditivami. Oproti polyolefinům jsou další nevýhodou horší bariérové vlastnosti. [28]

Již malé množství nanodistribuce jílových minerálů kladně ovlivňuje četné vlastnosti polymerů. Nanokompozity PLA/jíl potom získávají výhodnější mechanické, bariérové, optické i další vlastnosti. [29]

Rhim a kolektiv [29] zkoumali kompozitní folie PLA/jíl vytvořené technikou rozpouštědlového lití. Byl zkoumán jaký vliv na vlastnosti nanokompozitů mají různé typy jílových minerálů v daném množství a dále byla testována jejich antimikrobiální aktivita. Byl použit poly(L-laktid) (označení Biomer L9000) od společnosti Krailling a tři typy nanojílů – Cloisite 30A, Cloisite 30B (oba modifikovány kvartérní amoniou solí) a Cloisite Na⁺ od SouthernClayProducts. Úlohu rozpouštědla plnil chloroform. [29]

Fólie	Tloušťka [μm]	Transmittance [%]	Pevnost v tahu [MPa]	Tažnost [%]
Čistý PLA	71,5±1,4	81,3±1,1	50,5±0,8	3,0±0,1
PLA/Cloisite Na ⁺	80,6±4,4	16,7±1,0	40,8±1,1	2,5±0,3
PLA/Cloisite 30B	79,3±8,3	14,2±0,6	40,9±4,3	3,1±0,3
PLA/Cloisite 30A	84,1±4,6	68,0±1,0	45,3±1,3	2,7±0,3

Tabulka 2 Mechanické vlastnosti kompozitů v poměru 5 dílů jílu na 100 dílů polymeru [29]

V Tabulce 2 jsou zobrazeny hodnoty mechanických vlastností folií při 5% obsahu jílu. Pokles v propustnosti viditelného světla naznačuje špatnou dispergaci v polymerní matrici. V závislosti na druhu nanojílu klesla pevnost v tahu, příčinou nejspíš opět byla nedostatečná dispergace. I tak jsou ale hodnoty pevnosti srovnatelné s běžnými materiály jako HDPE (22-31MPa), PP (31-38MPa), PS (45-83MPa). Nejkompatibilněji se jevil Cloisite 30A. [29]

Fólie	Propustnost vodní páry ($\times 10^{-11}$ g.m/m ² .s. Pa)
Čistý PLA	1,8 \pm 0,01
PLA/Cloisite Na ⁺	2,08 \pm 0,01
PLA/Cloisite 30B	1,70 \pm 0,03
PLA/Cloisite 30A	1,15 \pm 0,02

Tabulka 3 Propustnost vodní páry kompozitů v poměru 5 dílů na 100 dílů PLA [29]

Vliv typu nanojílu na propustnost vodní páry zachycuje Tabulka 3. Organicky modifikované nanojíly způsobily sníženou propustnost vodní páry. Naopak přírodní MMT ji mírně zvýšil. Projevila se zde hydrofobicita modifikovaných jíků i horší prostupnost páry skrz vrstvené struktury uvnitř polymeru.

Vliv koncentrace nanojílu ve směsi byl následující. Propustnost světla se zmenšovala s rostoucí koncentrací. Pevnost a tažnost nepatrně rostly do podílu 2,5pph, poté se snižovaly, a s rostoucím podílem jílu se snižovala propustnost pro vodní páru.

Antibakteriální chování ukázaly pouze nanokompozity PLA/Cloisite 30B, konkrétně proti bakterii *Listeria monocytogenes*.

Výzkum potvrdil, že vlastnosti obalových folií na bázi PLA/jíl jsou závislé na typu a koncentraci jílového minerálu. Ze zkoušených materiálů s PLA nejlépe interagoval Cloisite 30A. Dobré hodnoty propustnosti vodních par posunují potenciál PLA/jíl nanokompozitů v potravinářském obalovém průmyslu. [29]

Paul a kolektiv se ve své práci soustředili na hydrolytickou degradaci PLA/MMT nanokompozitů. Po dobu pěti a půl měsíce pozorovali chování tří PLA nanokompozitů a čistého PLA ve fosfátovém pufru. Jednalo se o kompozit PLA/MMT Na⁺ s mikrostrukturou a interkalované nanokompozity PLA/Cloisite 30B a PLA/Cloisite 25A (kvartérními amoniovými solemi modifikovaný MMT). Příprava směsí proběhla v tavenině, podíl jílové složky činil 3% hm. Vzorky byly vylisovány. Molekulová hmotnost a krystalinita matrice v čase hydrolýzy byly hodnoceny metodami gelové chromatografie a diferenciální skenovací kalorimetrie. Termogravimetická analýza zaměřená na mikrokompozit odhalila, že molekulová hmotnost materiálu se snižuje úměrně s poklesem molekulové hmotnosti PLA v čase. Klíčovou roli při hydrolytické degradaci hraje hydrofilita vrstevnatých jílu. Nejrychlejší hydrolýza byla při růstu krystalinity PLA shledána u kompozitu s MMT Na⁺, tedy u hydrofilnější mikrostruktury (lze konstatovat – hydrofilnější plnivo, výraznější hydrolýza).[30]

1.4 Výplně nanokompozitů

Vláknová výztuž kompozitu je složka kompozitu určující jeho pevnostní charakteristiky, především pevnost v tahu a tlaku. Nese největší podíl mechanického napětí, které je na kompozit přenášeno z vnějšího prostředí. Na kvalitě spojení výztuže s matricí (mezifáze) závisí, jak velká část vnějšího napětí bude přenesena na vlákno. Rozeznáváme několik základních typů nejčastěji používané vláknové výztuže:

Anorganická vlákna

- kovová (W, Mo, Al, Be, slitiny s Al a Ti)
- skleněná
- uhlíková, na bázi bóru, minerální

Organická vlákna syntetická

- aramidová vlákna (Kevlar)
- polyamidová vlákna (Nylon)
- jiná polymerní vlákna (PP, PE, ...)

Organická vlákna přírodní

- Vlna
- Celulóza
- Bavlna
- dřevní vlákna
- sisal
- juta
- a další

V polymerních kompozitech jsou nejčastěji používána vlákna anorganická, převážně skleněná a uhlíková, a z vláken organických aramidová. Vzájemně se liší především v pevnostních charakteristikách, ceně, fyzikálních vlastnostech a chemické odolnosti. Vzhledem k ceně jsou nejčastěji používána vyztužení ze skleněných vláken ve formě rovingu, vyztužující rohože nebo tkaniny.

1.4.1 Skleněná vlákna

Textilní skleněná vlákna (GF – glassfiber) se nazývají tenká skleněná vlákna s pravidelným kruhovým průřezem o průměru 3,5 až 24 μm , tažená z roztavené skloviny.

Existuje několik druhů sklovin a to S-sklo, C-sklo, E-sklo, D-sklo, L-sklo. S-sklo se používá pro vojenské účely. D-sklo má horší mechanické vlastnosti, ale má nízkou relativní permitivitu, proto našlo využití v elektrotechnice. Sklo typu C má výbornou odolnost proti kyselinám a chemicky agresivním látkám. Nejčastěji používaná vlákna se vyrábí ze skloviny typu E, která obsahuje soustavu oxidů SiO_2 , MgO , CaO , Al_2O_3 , B_2O_3 . Skleněná vlákna se vyrábí tažením z trysek ze sklářské pece.

Takto vytažená vlákna se před navíjením na buben musí opatřit lubrikací z těchto důvodů:

- ochránit křehký povrch jednotlivých vláken,
- zlepšit spojovací vazbu mezi organickou pryskyřicí a vláknem.

Vybrané vlastnosti skleněných vláken:

- dobrá teplotní odolnost skelných vláken i při dlouhodobém teplotním namáhání
- jsou nehořlavá, a tudíž ohnivzdorná
- malá teplotní délková roztažnost

Používají se především ve spojení s polymerní matricí. S hustotou přibližně 2,5 g/cm³ jsou těžší než vlákna grafitová nebo polymerní, ale poměr mezi cenou, hmotností a vlastnostmi je předurčuje pro masovou výrobu. Vykazují také nízkou tepelnou roztažnost (méně než polovinu roztažnosti oceli), což je ve spojení s vhodnou matricí výhodné pro výrobu tepelně namáhaných materiálů. Mezi nevýhody patří malá odolnost proti únavě a nízká adheze k matrici. Tu lze zvýšit povrchovou úpravou, která ovšem snižuje pevnost kompozitu.

Tento typ vláken v produkci dominuje především díky jejich výborným technickým vlastnostem, jako například vysoká pevnost a modul pružnosti v tahu. Navíc jsou tato vlákna poměrně odolná vůči vysokým teplotám, jsou nehořlavá, dobře chemicky odolná a také disponují dobrými elektrickými vlastnostmi. Pro svoje dobré tepelné a zvukové izolační vlastnosti jsou skleněná vlákna hojně využívána ve stavebním průmyslu. [7,8,31,32,33]

1.4.2 Uhlíková a grafitová vlákna

Vlákna s obsahem 90 – 95 % uhlíku mají oproti skleněným vláknům téměř desetinásobnou tuhost, ale jejich pevnost je nižší. Výhodou je, že když je nižší, pevnost neklesá až do 1000°C. Jejich poměrně drahá výroba (nejlevnější dvojnásobek, pro speciální aplikace až 100 násobek ceny skleněných vláken) je vykoupena dobrou odolností proti únavě. Jsou však jen málo ohebná a výrobek je poměrně křehký. Hustota je 1,8 – 2 g/cm³, jsou tedy lehčí než vlákna skleněná. Vlákna jsou navíc tepelně odolná. Do 1000°C nepotřebují zvláštní ochranu, pokud jsou chráněna proti oxidaci, jsou stabilní až do 2000°C. Tato vlákna vykazují jen minimální teplotní roztažnost a za normální teploty jsou chemicky inertní.

Uhlíková vlákna disponují krystalickou strukturou s krystaly orientovanými paralelně k dlouhé ose vlákna. Vyznačují se vysokými pevnostmi, nízkou tepelnou vodivostí a měrnou hmotností a dobrou elektrickou vodivostí. Uhlíková vlákna se vyrábí metodou řízené oxidace, karbonizace a grafitizace organických látek s vysokým obsahem uhlíku. Mezi tyto látky patří například polyakrylonitril, celulóza nebo bitumen (živice). U tohoto typu vláken se často setkáváme s povrchovými úpravami, které mají za úkol zlepšit adhezi k polymerní matici.

Zajímavá je také jejich schopnost vést elektrický proud. Zatímco elektrická vodivost je funkcí obsahu uhlíku, tepelná vodivost je určena i teplotou výroby a uspořádáním krystalu. Tohoto jevu je využíváno při hodnocení kvality vláken. Vyšší obsah uhlíku mají vlákna grafitová, s čímž souvisí jejich lepší elektrická a tepelná vodivost. Uhlíková vlákna jsou sice lehčí a mají lepší adhezi k pryskyřicím, ale nemají takovou pevnost a snáze absorbují vzdušnou vlhkost. [7,32]

1.4.3 Plastová vlákna

Polymerní vlákna s nižším obsahem uhlíku. Nemají tak vysokou pevnost jako grafitová vlákna, ale poměr mezi pevností a hustotou, která je pouze 1g/cm³, je lepší. Též poměr tuhost/hustota hovoří pro tato polymerní vlákna. Před překročením pevnosti jsou schopna vysokého prodloužení. Nevýhodou je v některých aplikacích jejich nízká teplotní odolnost (i poměrně odolný kevlar degraduje bez speciální ochrany při 175°C). Škodí jim též UV záření za přítomnosti kyslíku. Jsou ovšem odolná vůči chemikáliím. Přestože nejsou teplotně odolná tak jako grafitová vlákna, jejich lepší

ohybnost a nízká teplotní vodivost je předurčuje k výrobě „nehořlavých“ obleků. Nehořlavé obleky bývají navíc vystaveny extrémním teplotám pouze po krátkou dobu, a tak jsou bez problémů schopny ochránit jejich nositele, protože doba, po které dochází k degradaci vláken je za této teploty v řádu hodin. Pevnost kevlaru se navíc, na rozdíl od jiných vláken, nemění s délkou. Pro tepelně náročné aplikace vystavené vysokým teplotám je třeba vlákna chránit, nebo používat jejich speciální odnože. Mezi takové teplotně odolné materiály lze zařadit aramid, který krátkodobě odolává teplotám do 2500°C a dlouhodobě 450°C. [7,32]

1.4.4 Keramická vlákna

Jsou vhodná zejména pro materiály vystavené vysokým teplotám. Především proto, že jejich mechanické vlastnosti jsou jen málo závislé na teplotě. Z tohoto důvodu je vhodné jejich použití s matricí, která je též teplotně odolná (kovová, nebo keramická). Oproti skleněným, grafitovým, nebo polymerním vláknům snáší vyšší tlak. Jejich hustota se pohybuje mezi hustotou plastů a kovů. Jejich zpracování je možné ve formě prepregu, ve kterém jsou vlákna vázána polymerem, který je při zalití roztavenou kovovou matricí spálen. Při výrobě materiálu s matricí z hořčíkových a hliníkových slitin je kvůli nízké hustotě (vlákna vyplouvají napovrch taveniny) výhodnější použít vysokotlaké lití, nebo lisování za tepla. [7,32]

Keramická vlákna je možno vyrobit vytlačováním vodné suspenze o dostatečné hustotě tryskou, která má často kruhový průřez. Z vytlačených vláken je poté odpařena voda a jsou stabilizována vysokou teplotou (většinou nad 1200°C). Tato vlákna se většinou nevyužívají ve formě dlouhých vláken, ale ve formě tyčinek. [7]

1.4.5 Přírodní vlákna

Jsou velice perspektivní formou výztuže vzhledem k rostoucím nárokům na ekologickou stránku výroby a jejich možnost uplatnění v rozvojových zemích. Některé mají překvapivě dobré vlastnosti. Například pavoučí vlákna. Základem přírodních vláken bývá celulóza, jako u vláken bavlněných, jutových, konopných, lněných a

kokosových, která se dají využít v nekrácené podobě, nebo i ve formě nanovláken - z důkladně rozmělněného dřeva.

Obecně můžeme přírodní vlákna rozdělit podle jejich původu na rostlinná, živočišná a minerální, přičemž mohou být složena jak z organických tak anorganických sloučenin. V této práci jsme použili jutová vlákna, proto se zaměříme více na přírodní rostlinná vlákna.

Rostliny obsahují přírodní vlákna ve svých listech, stoncích nebo semenech (plodech). Vlákna se liší ve svých vlastnostech a morfologii, což vyplývá z jejich odlišných funkcí v různých částech rostliny. Průmyslově nejdůležitějším rostlinným vláknem je bavlna (obrázek 5), z hlediska využití ve formě kompozitní výztuže mají ovšem zásadní význam tzv. lýková vlákna jako je len setý, konopí, juta nebo sisal. Na obrázku 5 můžeme vidět i rostlinu lnu a konopí. Stále je však celá řada vláken, kterým z hlediska využití v průmyslové výrobě kompozitních materiálů není přikládána velká váha i přesto, že by svými mechanickými vlastnostmi tomuto účelu vyhovovala [34].



Obrázek 5 Bavlna (vlevo) Len (uprostřed) Konopí (vpravo) [36]

1.4.5.1 Struktura přírodních vláken

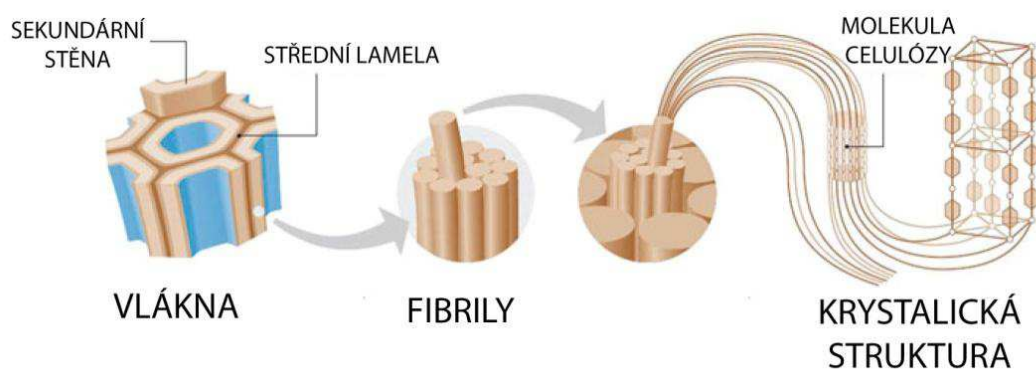
Je zřejmé, že struktura, složení a vlastnosti vláken získaných z různých druhů rostlin se budou lišit. To ovšem není jediný faktor ovlivňující tuto skutečnost. Velmi záleží například na podmínkách, ve kterých je daná rostlina pěstována. S tímto faktem přímo souvisí také stáří samotné rostliny, při kterém obvykle dochází k jejímu sklizení,

neboť složení buněčných stěn rostliny se s časem mění, což samozřejmě částečně promlouvá do konečných vlastností samotných vláken. Dalším faktorem je zvolený proces pro získání přírodních vláken, z těla rostliny. Tyto procesy mohou být mechanické, chemické nebo enzymatické.

Pod pojmem přírodní vlákno zpravidla rozumíme svazek vláken získaný z dané rostliny. Tyto svazky se poté skládají z jednotlivých vláken. K oddělení svazků vláken z rostlin se používají mechanické procesy, kdežto k získání vláken samotných je zapotřebí procesů chemických nebo enzymatických [35].

1.4.5.2 Chemická a fyzikální struktura vláken

Rostlinná vlákna se skládají ze silných, tuhých molekul celulózy, které jsou vnořeny do matrice tvořené ligninem společně s dalšími polysacharidy včetně hemicelulózy a pektinu, které jsou propojeny s celulózou a ligninem. V buněčné stěně vlákna je obsažena řada dalších látek zahrnující vosky, anorganické soli, dusíkaté sloučeniny, avšak tyto sloučeniny nemají stavební funkci. Vysoce uspořádané molekuly celulózy držené matricí z ligninu a ostatních polysacharidů v buněčné stěně tvoří strukturu známou jako mikrofibrily [34].



Obrázek 6 Uspořádání mikrofibril a celulózy v buněčné stěně rostliny [35]

Nejdůležitějším stavebním článkem přírodního vlákna je celulóza. Tento polysacharid o vysoké molekulové hmotnosti je složen pouze z atomů uhlíku, vodíku a kyslíku, přičemž jednotlivé molekuly celulózy jsou spojené do řetězců skrze β 1,4

glykosidické vazby. Tyto řetězce nejsou větvené a disponují schopností odolávat hydrolýze, avšak tato vlastnost je mírně degradována jakoukoliv chemickou úpravou vlákna.

Druh vlákna	měrná hmotnost [g / cm ³]	celulóza [%]	hemicelulóza [%]	lignin [%]	pectin [%]
Juta	1,5	71,5	13,3	13,1	0,2
Kokos	1,44	43,0	<1,0	45	4,0
Len	1,54	70-72	14,0	4-5	4,0
Sisal	1,45	60-67	10-15	8-12	2,0
Bavlna	1,51	92,0	6,0	0,1	<1,0
Konopí	1,5	74,0	18,0	4,0	1,0

Tabulka 4 Složení vybraných rostlinných vláken [38]

Hemicelulóza jako další součást přírodního vlákna je polysacharid o nižší molekulové hmotnosti, často ve formě kopolymeru, který tvoří náhodné, amorfni rozvětvené nebo nelineární struktury s malou pevností. Může být snadno hydrolyzována zředěnými kyselinami nebo bázemi.

Lignin tvořící aromatické struktury je tvořen během nevratného procesu odbourávání vody z cukrů, především xylózy. Proces lignifikace propůjčuje rostlině během jejího růstu pevnost, lignin se stává tužším a zpevňuje buněčnou stěnu. Tím jí propůjčuje permeabilitu a napomáhá při transportu vody.

Druh vlákna	navlhavost při 65 % RH	průměr vlákna [μm]	houževnatost [Pa]	tuhost [KN / mm ³]	průtažnost [%]
Juta	12,5	200,0	400 - 800	10,0 - 30,0	1,8
Kokos	10,0 - 12,0	100 - 450	220,0	6,0	15 - 25
Len	7,0	200 - 300	800 - 1500	60 - 80	1,2 - 1,6
Sisal	10,0 - 12,0	50 - 200	600 - 700	38,0	2,0 - 3,0
Bavlna	8,0 - 25,0	12,0 - 17,0	400,0	12,0	3,0 - 10,0
Konopí	8,0	48,0	550 - 900	70,0	1,6

Tabulka 5 Vlastnosti vybraných přírodních vláken [38]

U přírodních vláken obecně dochází k jejich degradaci při teplotách okolo 240°C, přičemž jednotlivé stavební složky vlákna jsou citlivé na různé rozsahy teplot. K degradaci dochází nejprve u ligninu při zhruba 200°C, celulóza a hemicelulóza degradují následně při teplotách vyšších.[34]

1.4.6 Jutová vlákna

Vlákna juty jsou získávána ze stonků rostlin rodu *Corchorus*, což zahrnuje něco okolo sta druhů rostlin. Jedná se o jedno z nejlevnějších vláken a také objemově nejvíce produkováných. Roste jen ve vlhkých tropických podmínkách. Proto většina produkce juty pochází z jihovýchodní Asie, mezi hlavní producenty těchto vláken patří Bangladéš, Čína a Indie.



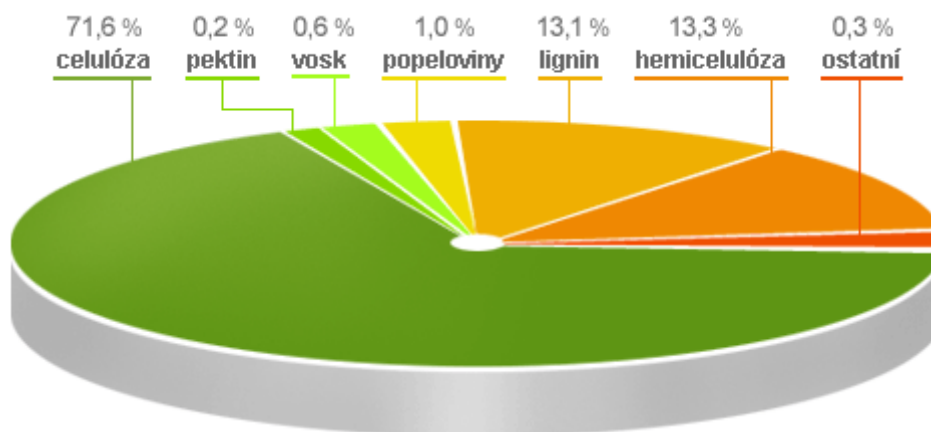
Obrázek 7 jutovník (*Corchorus capsularis*) [37]

Juta je nejlevnější 100% přírodní surovina pro textilní průmysl, recyklovatelná a po použití biologicky rozložitelná. Jutové vlákno má některé jedinečné fyzikální vlastnosti jako je vysoká pevnost, zvukové a tepelné izolační vlastnosti, nízkou tepelnou vodivost, antistatické vlastnosti a další. Vzhledem k těmto vlastnostem jsou jutová vlákna vhodnější pro výrobu technických textilií v určitých specifických oblastech. Obraz juty jako tvrdého nepřitažlivého vlákna nemá vliv na jeho využití

v technických textiliích. Technické textilie jsou textilie používané pro specifické použití v zemědělství nebo v průmyslu, jako je automobilový, letecký, chemický, elektrotechnický a další.

Zpracování juty probíhá tak, že se stonky juty nejdříve zbavují dřeviny na lámacích strojích. Vlákna se pak kropí vodou, rybím tukem a petrolejem a zpracovávají se na mnucím stroji. Dále se může postupovat dvěma způsoby. U velmi jemných vláken je postup stejný jako při spřádání lenky, tj. vchlování – posukování – přástování – dopřádání (do jemnosti 100 tex.). Většina jutových vláken se však zpracovává stejným způsobem jako koudel: Po mnutí následuje dvojnásobné mykání, posukování a dopřádání do jemnosti přibližně 250 tex.

Technické vlákno je 150-400 cm dlouhé, elementární části mají délku 1-5 mm, průměr asi 18 μm a relativní pevnost 83-196 mN/tex (asi polovina pevnosti bavlny). Navlhavost dosahuje až 34%, juta také výborně odolává mikroorganizmům a velmi snadno se barví.



Obrázek 8 Složení Juty [38]

Kromě využití vláken juty jako balicího materiálu mají jutová vlákna celosvětové uplatnění jako krytiny podlah, bytový textil, dekorativní látky, nákupní tašky nebo geotextilie a samozřejmě jako výztuž do kompozitních materiálů.

Pro dosažení optimální tuhosti a zároveň pevnosti byly experimentálně zhotoveny kompozity na bázi vláken juty jako výztuže a kyseliny polymléčné (PLA) a polykaprolaktonu (PCL) jako polymerní matrice. Vláknna byla předem upravena silanovým reakčním činidlem. Kompozit byl vyroben lisováním za zvýšeného tlaku a teploty. Výsledný nanokompozitní materiál měl poměrně dobré mechanické vlastnosti vhodné pro aplikaci v automobilovém průmyslu. V této diplomové práci zkoumáme nanokompozit PLA s výztuží z nanovláken juty z hlediska tepelných vlastností. [39,40,41,42]

Výhodné vlastnosti juty [42]

- Nízká tepelná vodivost
- Dobré izolační a antistatické vlastnosti
- Vysoká kapacita absorpce vlhkosti
- Vysoká pevnost v tahu a nízká roztažnost (to zajišťuje lepší prodyšnost tkanin, proto je juta vhodná pro hromadné balení například zemědělských komodit)
- Schopnost akustické izolace
- Nealergenní, nezpůsobuje podráždění kůže

1.5 Povrchové úpravy výztuží

Většinou je třeba povrch chránit a upravovat jeho vlastnosti. To je dáno nestabilitou některých vláken na vzdušném prostředí, požadavkem na zlepšení teplotní odolnosti a základní vlastnosti kompozitu, kterou je přenos napětí matrice na vlákno. K tomu je zapotřebí dobrá adheze vlákna na matrici. Zatímco ochrana proti vnějším vlivům není někdy zapotřebí (vlákna jsou odolná vůči běžným podmínkám a po zalití do matrice jsou chráněna proti oxidaci nebo mechanickému poškození), dobrá adheze je zásadní pro výrobu kvalitních kompozitů kvůli již zmíněnému přenosu napětí na vlákno, ale i ochraně vláken. Pokud by nebyla přilnavost dokonalá, mohly by do materiálu difundovat látky z prostředí a vlákna ničit. Zamezením přístupu kyslíku se navíc zvýší jejich teplotní odolnost. V ideálním případě je rozhraní vlákno – matrice pouze dvoudimenzionální a neobsahuje tedy žádnou mezivrstvu, která by nabývala mechanických vlastností. Ve většině případů tomu tak však není. Mezivrstvy můžeme dělit podle jejich vzniku na neřízené a řízené. Prvně jmenované vznikají při výrobě kompozitu. Jsou jimi například mezivrstvy vzniklé sorpcí tvrdidel na povrchu vláken a tím vyvolaná změna vytvrzovacího procesu, případně změna orientace krystalických domén vzniklých při tuhnutí termoplastické matrice v přítomnosti vláken.

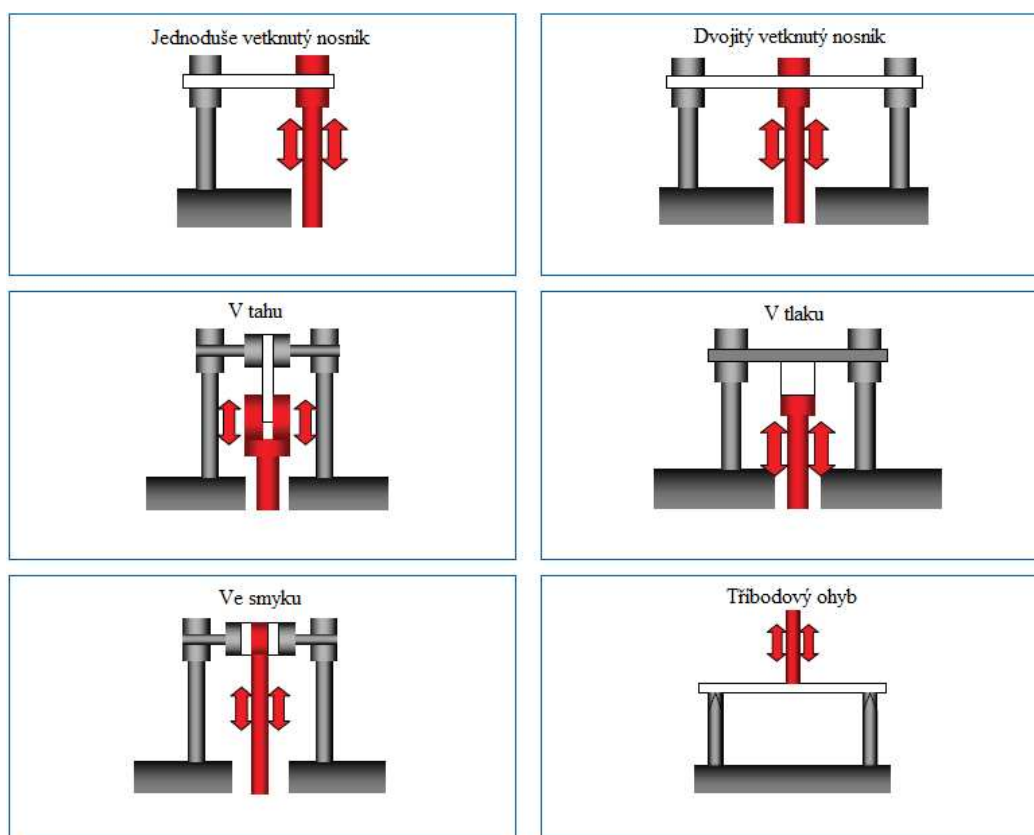
Za řízené mezivrstvy označujeme třídimenzionální rozhraní v kompozitech, která vznikla řízeným procesem výroby. Mají tudíž definovanou strukturu a vlastnosti. Takto se upravují vlákna chemicky nebo také plazmatem.

Chování mezivrstev je velice těžce předvídatelné hlavně u neřízených mezivrstev. Nejlépe jsou zpracovány metody měření jejich vlastností na povrchu vláken skleněných a grafitových. Ovšem ani zde nelze říci, že jsou měření přesná. Výsledky získané různými metodami se liší i o několik řádů.

1.6 Metody charakterizace

1.6.1 DMA – Dynamická mechanická analýza

Dynamická mechanická analýza (DMA) je jedna z nejcitlivějších technik schopná charakterizovat a interpretovat mechanické chování materiálu. Dynamická mechanická analýza je nezbytným prostředkem při studiu především kovových a polymerních materiálů. Přístroje umožňují měřit dynamické charakteristiky v tahu a tlaku, ve smyku a krutu i v ohybu na vzorcích s různou geometrií. DMA sleduje odezvu materiálu na vybuzečné kmity. Pomocí této metody lze stanovit závislosti elastického modulu a mechanického tlumení na teplotě (případně čase). Z těchto mechanických spekter lze zjišťovat teplotu skelného přechodu a další fázové přechody, jako např. krystalinitu, síťování atd. Hlavní nevýhodou metody je vysoká cena měřících aparatur. DMA tak poskytuje základní a nezbytné údaje o mechanických vlastnostech, které mají přímý vztah ke zpracování materiálu a především k použitelnosti výrobků. Je třeba zdůraznit, že DMA umožňuje identifikovat řadu přechodů v polymerních materiálech, na které jsou jiné metodiky málo citlivé [43,45]



Obrázek 9 Měřící uspořádání DMA [44]

Podstata metody DMA je založena na sledování viskoelastické odezvy materiálu podrobeného malému oscilačnímu napětí. Metoda odděluje viskoelastickou odezvu materiálu na dva komponenty modulu (E^*): reálná část, která reprezentuje elastický modul (E') a imaginární část, která představuje útlumovou nebo viskozitní složku (E''). Celkový tzv. komplexní modul je $E^* = E' + iE''$. Tato separace měření do dvou komponent popisuje dva nezávislé procesy uvnitř materiálu: elasticitu (vratná složka) a viskozitu (ztrátová, disipační energie). Pokud má mechanické namáhání sinusový průběh, jedná se o klasickou dynamickou analýzu. Některé přístroje, obvykle nazývané dynamické termomechanické spektrometry, umožňují namáhání vzorku nesinusovým průběhem, který má široké spektrum harmonických frekvencí. Analýzou dat pak lze získat naráz výsledky pro celé spektrum frekvencí [43, 45].

Vzorek se umístí do temperační komory a temperuje se na požadovanou teplotu. Dobrému přestupu tepla napomáhá tzv. dynamická atmosféra proudícího plynu, která je vytvářena speciálním ventilátorem. Pomocí lineárního motoru se na vzorek aplikuje požadovaná síla. Skutečná velikost síly se měří tenzometrem a deformace vzorku se snímá pomocí snímače s vysokou přesností. Signály síly a deformace se zpracovávají automaticky řídicí elektronickou jednotkou a spolu s dalšími daty jsou odeslány do počítače, kde se průběžně zpracovávají pomocí příslušného programu. Ze získaných závislostí modulu pružnosti a ztrátového modulu pružnosti a ztrátového úhlu na teplotě, čase, frekvenci působící síly, velikosti deformace aj. je možné určit charakteristické vlastnosti testovaného materiálu [43,45].

DMA lze použít k určení [43]:

- teploty skelného přechodu, bodu měknutí a tání
- mechanických ztrát v materiálu (charakterizuje jeho tlumící schopnost)
- tečení metodou křípu (postupná změna rozměrů materiálu při zatížení)
- stupeň krystalizace, míra orientace, bod nesítní
- dlouhodobou teplotní stabilitu (stárnutí materiálu)

1.6.2 DSC – Diferenční skenovací kalorimetrie

Diferenční skenovací kalorimetrie je nejpoužívanější metodou termické analýzy, která má bohaté využití v mnoha odvětvích lidské činnosti. Princip metody je v udržení stejné teploty studovaného a referenčního vzorku, které jsou zahřívány současně vedle sebe. Udržení nulového teplotního rozdílu se dosahuje buď dodáním energie do vzorku (pokud v něm probíhá endotermní děj) nebo do referenční látky (ve vzorku probíhá exotermní děj). Přesnost měření je oproti Diferenční termické analýze (DTA) vyšší. Používají se dva základní typy DSC přístrojů:

1.6.2.1 DSC s kompenzací příkonu

DSC s kompenzací příkonu se nazývá též „obrácená“ DTA. Podstatou DSC s kompenzací příkonu je zachování nulového teplotního rozdílu mezi měřeným a srovnávacím vzorkem. Základem jsou dvě oddělené měřicí cely a dva tepelné zdroje, oba vzorky jsou zahřívány stejnou rychlostí. Pokud v měřeném vzorku začne probíhat endotermní reakce, je teplotní rozdíl mezi měřeným a referenčním vzorkem vynulován dodáním energie do měřeného vzorku. A naopak, pokud probíhá exotermní děj, je teplota měřeného vzorku vyšší oproti referenčnímu. K vyrovnání teplot dochází dodáním méně energie do měřeného vzorku oproti referenčnímu. V obou vzorcích zůstává stejná teplota díky kompenzaci příkonu. Měřenou veličinou je elektrický příkon, který je potřebný k udržení konstantní teploty obou vzorků. Křivka $DSC \frac{dQ}{dt} = f(t)$, kde Q značí tepelnou energii. Tento typ DSC zařízení umožňuje zaznamenat velmi citlivé změny teploty a je vhodný ke sledování izotermních dějů. [43,46,47]

DSC s kompenzací příkonu je složeno ze dvou oddělených obvodů. Z kontrolního obvodu, který měří průměrnou teplotu vzorků a automaticky vyrovnává tepelný výkon tak, že se průměrná teplota vzorků zvyšuje lineárně. A z řídicího obvodu, který zaznamenává rozdíly teplot mezi měřeným a srovnávacím vzorkem, určuje, který ze vzorků má vyšší teplotu a automaticky kompenzuje tyto teplotní rozdíly. Studovaný i referenční vzorek mají své nosiče, které obsahují teplotní čidla a topná tělíska. Vzorky jsou od sebe dokonale izolovány, aby se zabránilo tepelnému toku mezi nimi. [43,46,47]

1.6.2.2 DSC s tepelným tokem

U DSC s tepelným tokem jsou oba vzorky, referenční i měřený umístěny na samostatných teplotních čidlech ve společné kalorimetrické cele. Měření rozdílu příkonu je nahrazeno měřením rozdílu teplot analyzovaného a referenčního vzorku, které jsou spojeny tepelným mostem. Při změnách teploty v měřeném vzorku, které jsou způsobené endotermními nebo exotermními ději, je rozdíl teplot zaznamenán jako tepelný tok od vzorku nebo do vzorku a je považován za úměrný rozdílu teplot.[43,46,47]

DSC s tepelným tokem se skládá z měřicí hlavy s držákem pro vzorek a srovnávací látku, z pece, z termostatu, ze zdroje plynů, zdroje napětí, z regulátoru teploty a záznamového zařízení. Pro DSC lze použít vzorky velmi malých hmotností (1 až 100 mg). Vkládají se do keramických nebo kovových misek popř. do folií, aby se docílilo dokonalého kontaktu s topným tělískem a teplotními senzory.[43,46,47]

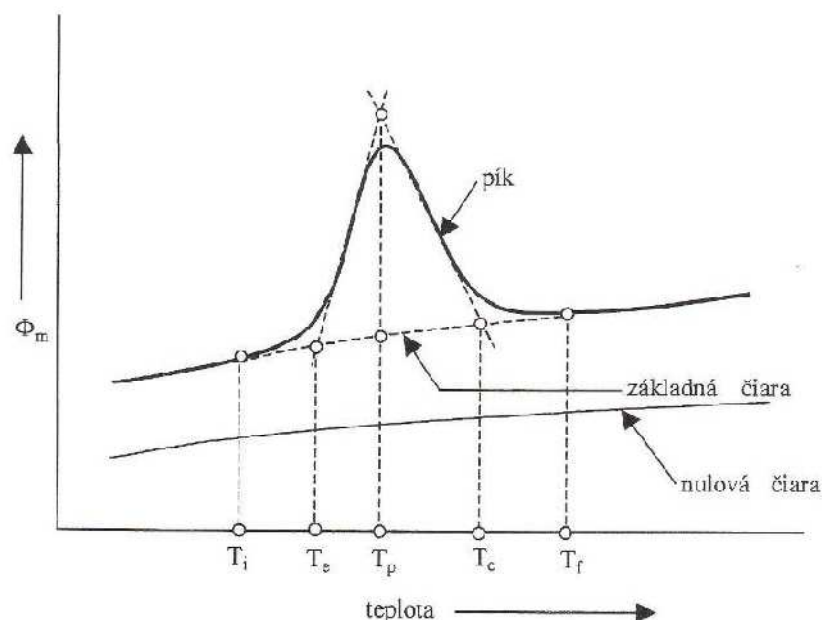
1.6.2.3 Parametry ovlivňující diferenční skenovací kalorimetrii

DSC ovlivňují obdobné parametry jako u ostatních termických analytických metod (např. pecní atmosféra v okolí vzorku je výrazně ovlivněna geometrií vzorku). Před vlastní analýzou je třeba promyslet, jaké systémy jsou studovány, jaké děje v něm mohou probíhat a jak se projeví na DSC křivce, v jakých teplotních režimech budou probíhat a jakými dalšími metodami termické analýzy je lze studovat. Jak již bylo uvedeno u všech metod termické analýzy je základním problémem korelace mezi naměřenými daty a teplotními ději, které probíhají v měřeném vzorku.[43,46,47]

1.6.2.4 Vyhodnocení DSC a použití

U DSC je možné využít vysokou rychlost ohřevu (0,5 až 80°C/min). Plocha píků je přímo úměrná teplu uvolněnému nebo spotřebovanému při reakci a výška píků je přímo úměrná rychlosti reakce. Charakteristické pojmy DSC křivky jsou vyznačeny na obrázku 10 a mají stejný význam jako u DTA. Nulová čára je křivka naměřená s

prázdným zařízením, tj. bez vzorků a misek nebo bez vzorků s prázdnými miskami. T_i je počáteční teplota píku, T_e je extrapolovaný počátek, T_p je maximální teplota píku, T_c je extrapolovaný konec, T_f je teplota konce píku.



Obrázek 10 Křivka DSC [47]

Kinetické přechody (vypařování, rozklad aj.) posunou píky k vyšším teplotám při vyšší rychlosti. Vyšší rychlost ohřevu zvyšuje citlivost, ale opět snižuje možnost rozlišení dějů. U DSC křivek, stejně jako u DTA, lze pak hodnotit:

- zda jde o exotermní nebo endotermní děj,
- tvar píku,
- zda je děj doprovázen změnou hmotnosti,
- vliv pecní atmosféry (nosného plynu, přikrytí víčkem) apod.

Diferenční skenování kalorimetrií jsou studovány tepelné vlastnosti látek a materiálů. Tato metoda je využívána při výrobě skla, keramiky, farmaceutik, plastů, polymerů, potravin atd. Nejčastěji jsou studovány následující děje: tání, krystalizace, teploty skelného přechodu, oxidační stability atd.[43,46,47]

1.7 Tepelné vlastnosti materiálů

Mezi nejvýznamnější tepelné vlastnosti materiálů patří tepelná roztažnost, měrné teplo a tepelná vodivost. Tepelná vodivost je určena molekulární strukturou, především poměrem primárních vazebných sil podél hlavního řetězce a sekundárních vazebných sil vedlejších řetězců.

Dalším důležitým faktorem určující, tepelnou vodivost je poměr amorfní a krystalické fáze, pohyb řetězců a molekulových segmentů.

1.7.1 Tepelná stabilita

Pro většinu aplikací je nutné zjistit, jakým způsobem dochází ke změně parametrů materiálu vlivem rozdílné teploty. Tyto změny mohou být například délkové, ale v krajním případě by se mohly vyskytnout i problémy v samotném substrátu, například vznik trhlin či narušení povrchové úpravy. Aby bylo možno předpokládat problémy vznikající na materiálové úrovni, je nutné znát přesné složení materiálu a postup jeho výroby (dodržení teplotních mezí atd.) Velmi zajímavou zkouškou teplotní stability je termogravimetrická analýza. Její podstatou je exaktní měření úbytku hmotnosti při stanovené teplotě za určitý čas. Termogravimetrická analýza se provádí buď pod průtokem inertního plynu, pak se jedná o tepelnou degradaci nebo ve vzduchu či kyslíku, pak se jedná o oxidační degradaci. Případně se může také provádět v kombinaci, kdy se jedná o tepelně-oxidační degradaci [48].

1.7.2 Tepelná vodivost

Tepelná vodivost vyjadřuje schopnost materiálu sdílet energii vedením. Hodnota je charakteristická pro každý materiál. Z několika důvodů je důležitá znalost tepelné vodivosti materiálů. Především charakterizuje materiál z hlediska fyzikálních vlastností. Tepelná vodivost také určuje začátek vytvrzovací reakce reaktoplastů, což je důležitý parametr ve výrobě. Tepelná vodivost se na základě molekulárně kinetické teorie vysvětluje jako šíření tepelných vln. U polymerů prochází tepelné vlny střídavě oblastmi s dobrými a se špatnými podmínkami šíření. Veškeré heterogenní příměsi mohou tepelnou vodivost značně změnit. Největší vliv má vzduch. Porézní materiály mají vodivost vždy podstatně menší než materiály hutné. Vyplývá to z nízké hodnoty tepelné vodivosti vzduchu. Proto jsou izolační materiály obvykle porézní. Tepelná

vodivost také závisí na struktuře látek, vlhkosti, měrné hmotnosti a elektrickém poli. Zákon, který definuje tepelnou vodivost plynu, kapalin nebo pevných látek se nazývá Fourierův zákon vedení tepla. Jeho základní tvar je dán rovnicí:

$$q = \lambda \operatorname{grad} T$$

Kde λ je tepelná vodivost [$\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$], $\operatorname{grad} T$ je gradient teploty [$\text{K} \cdot \text{m}^{-1}$] a q je intenzita toku tepla [$\text{W} \cdot \text{m}^{-2}$].

Tepelná vodivost hmoty, jakožto její schopnost vést teplo, udává množství tepla ve W, které projde při ustáleném stavu zkoušenou deskou jednotkové plochy a tloušťky za 1 s při teplotním gradientu $1 \text{K} \cdot \text{m}^{-1}$ [49].

Pro měření tepelné vodivosti se využívají metody stacionární (měření při ustáleném stavu) a nestacionární (měření při neustáleném stavu). Základní princip je při všech metodách stejný. Teplo přechází od povrchu vyhřívané desky, válce nebo koule izolační vrstvou k chladnějšímu povrchu, kde se odvádí. Při měření se pak zjišťuje tloušťka vzorku, obě povrchové teploty a množství tepla nejčastěji převodem elektrické energie spotřebované ve vyhřívacím zařízení.

Mezi nejvíce používanou laboratorní metodou měření tepelné vodivosti při nestacionárních podmínkách patří metoda podle Fitcha. U přístroje podle Fitcha proudí teplo z ohřívací nádoby přes zkušební těleso do měrného válce. Pomocí diferenciálně zapojených termočlánků se sleduje na vhodném přístroji (milivoltmetr, galvanometr) rozdíl teplot dna ohřívací nádoby a měrného válce v regulární fázi za stanovenou dobu. [49].

1.7.3 Ohnivzdornost

Ohnivzdornost je vlastnost, která je pro řadu aplikací naprosto klíčová. Proto je jejímu zkoumání věnováno velké úsilí. Jednou z metod, jak tuto vlastnost posoudit je tzv. kuželová kalorimetrie. Jejím principem je měření důležitých parametrů materiálu během hoření v plamenu. Hodnotí se například rychlost uvolňování tepla, vrchol této rychlosti či produkce kouře a CO_2 . Výhodou některých materiálů je vytvoření uhlíkato-křemičité vrstvy, která velmi zpomaluje poškození materiálu pod sebou, což pro tyto materiály naznačuje možnost budoucího použití i u náročnějších aplikací.

1.8 Elektrické vlastnosti nanokompozitů

Přenos elektrických nábojů v polymerních kompozitních materiálech závisí na jejich struktuře a elektrických vlastnostech jednotlivých komponent. V praxi jsou elektricky vodivé kompozity tvořeny nevodivou maticí plněnou vodivým plnivem. Tyto materiály mají velmi široké uplatnění v oblasti elektrotechniky a elektroniky. Polymery v oblasti elektroniky a elektrotechniky našly uplatnění jako: ochranné materiály, dielektrika, konstrukční plasty, elektricky vodivé materiály pro antistatické účely a jiné [50].

1.8.1 Přenos elektrického náboje

Přenos elektrického náboje závisí na struktuře nanokompozitního materiálu a elektrických vlastnostech jednotlivých složek. Hlavní faktor, který ovlivňuje stejnosměrnou vodivost, je koncentrace elektricky vodivých částic a jejich vzdálenost. Při nízké koncentraci, kdy vodivé částice jsou od sebe odděleny nevodivou maticí, mohou nastat dva případy přenosu náboje a to tunelování a přeskok.

Tunelový mechanismus – při vzdálenosti částic větší jak 10 nm nemůže tunelování nastat a vodivost je dána vodivostí matrice. Tunelování nastává tehdy, když vzdálenost dvousousedních částic je menší než 10 nm.

Skokový mechanismus – v tomto mechanismu je přenos náboje teplotně aktivován.[51]

1.8.2 Vodivost nanokompozitu

Vodivost představuje komplexní vlastnost zahrnující přesun náboje v rámci celého systému. Zde mohou nastat dva případy. Buď mají nanočástice menší vodivost než matrice, nebo má naopak matrice menší vodivost než částice. Typickými představiteli takových systémů jsou například zlato, nebo částice oxidu křemičitého v epoxidové pryskyřici. Transport náboje uvnitř samotných částic je omezen polarizací částice a způsobuje pouze přechodový proud. Ustálený proud vytváří trasy napříč maticí, přičemž jejich povaha a rozsah jsou závislé na vodivosti matrice. Tento jev je podmíněn několika faktory. Patří mezi ně charakter částic (vodič/izolant), rozložení lokalizovaného náboje dvojvrstvy na povrchu částic, lokální změny struktury polymeru

vyplývající z interakcí mezi částicemi a vlastnosti základního polymeru mimo oblasti rozhraní zajišťující vodivost.

Kompozity obsahující elektricky vodivé komponenty vykazují vysokou elektrickou vodivost. Tyto vodivé komponenty jsou syntetizovány působením malých částí vodivého materiálu uvnitř izolační matrice. Příkladem takového typu materiálu je karbon – keramika. Zde je kompozitová struktura konstruována tak, že jsou včleněny vodivé grafitové částice do silikátové matrice. V tomto typu hybridního materiálu je elektrická vodivost kompozitu závislá na uspořádání vodivých nanočástic v důsledku působení elektrické perkolace. Koncentrace nanočástic přidaných do matrice musí být dostatečně velká na to, aby tvořily nanočástice úzké navázání mezi sebou kontinuálním rozložením v celé matrici.

Kompozity s nízkým procentem plnění vodivých částic nevykazují elektrickou vodivost, jelikož každá částice je izolovaná a netvoří s ostatními částicemi vodivou síť. Přestože se považují za elektrické vodiče, označují se jako látky, které mají vodivé cesty uvnitř izolační matrice. Velké množství částic a jejich shlukování, může způsobovat vyšší hodnotu elektrického odporu, což limituje celkovou vodivost materiálu. Elektrická vodivost je citlivá na množství paralelních vodivých cest. Tento jev se vyskytuje u matric s vysokým procentem plnění a nerovnoměrným rozložením nanoplňiva v matrici [51,52].

1.8.3 Izolační vlastnosti nanokompozitů

Významným odvětvím je využití nanokompozitních polymerů jako elektroizolačních materiálů, a to zejména ve vysokonapěťových aplikacích. Tyto materiály mají menší vodivost, větší odolnost proti průrazu a větší výdrž, zejména v porovnání s mikrokompozity. To je důležité pro vývoj modelu, zkoumajícího faktory ovlivňující vodivost a průraz vysokým elektrickým napětím.[52]

1.8.4 Rezistivita nanokompozitu

U nanokompozitů se velmi často určuje vnitřní a povrchová rezistivita. Dodáním plniva do matrice lze ovlivňovat rezistivitu nanokompozitů, která se mění v širokém rozsahu v závislosti na tvaru částic, jejich velikosti a množství. Některé druhy plniv jako například uhlíkové nanotrubičky, bývají často používány jako hlavní

prostředek pro změnu rezistivity. V mnoha materiálech, včetně nanokompozitů, se projevuje teplotní závislost rezistivity. Skupina teplotně závislých kompozitů zahrnuje hlavně polymerní nanokompozity. Polymerní nanokompozity často vykazují PTC (positive thermal coefficient - pozitivní teplotní závislost). Z důvodu velice úzce provázaných vazeb blízko perkolačního prahu, bylo experimentálně prokázáno, že vazby mají vliv na zvýšení rezistivity v závislosti na teplotě. Je zřejmé, že účinky PTC mají zásadní vliv na změny elektrických vlastností nanokompozitů. U polymerních nanokompozitů se vyžaduje, aby se PTC projevil při vytvrzovací teplotě polymeru.[53,54,55]

1.8.5 Relativní permitivita

Relativní permitivita má u konkrétních materiálů charakteristickou hodnotu. Je závislá na teplotě, to je ovlivněno vlastnostmi materiálu. Při plnění polymerů anorganickými plnivými miniaturních rozměrů v řádu několika desítek procent permitivita roste. Je to způsobeno tím, že plniva mají větší permitivitu než polymer. Při plnění kompozitu nanočásticemi je pozorován pokles permitivity. Permitivita má tendenci klesat, pokud nanostruktury zaujímají správné místo.

1.9 Elektromagnetické vlastnosti nanokompozitů

1.9.1 Elektromagnetické stínění

Elektromagnetické stínění je vlastnost materiálu umožňující zmenšení objemu vyzařovaných elektromagnetických rušivých signálů na straně zdrojů a současně prostředek umožňující zvýšení elektromagnetické odolnosti na straně přijímačů proti rušivým elektromagnetickým signálům. V podstatě se jedná o technické, konstrukční prostředky, které zajišťují ochranu jak jednotlivých součástí, tak celých elektrotechnických zařízení. Tyto prostředky nazýváme stíněním nebo rovněž stínícími kryty. Aplikace uvedených konstrukčních prvků by měla následovat vždy až po vyčerpání veškerých možných metod v průběhu návrhu, konstrukce a testování daných zařízení.

Působení elektromagnetického stínění lze charakterizovat tzv. koeficientem stínění K_s , který je definován poměrem intenzity elektrického pole E_t (nebo

magnetického pole H_i) v určitém bodě stíněného prostoru k intenzitě $E_i(H_i)$ pole dopadajícího na stínící přepážku.[56]

$$K_S = \frac{E_t}{E_i} \quad \text{nebo} \quad K_S = \frac{H_t}{H_i}$$

V praxi se většinou užívá logaritmická míra tohoto koeficientu nazývaná efektivnost či účinnost stínění (útlum stínění), (z ang. **Shielding Effectiveness**).[56]

$$SE = 20 * \log \frac{1}{|K_S|} = 20 * \log \frac{|E_i|}{|E_t|} \quad \text{nebo} \quad SE = 20 * \log \frac{|H_i|}{|H_t|} [dB]$$

Celková účinnost stínění se skládá z:

- útlumu odrazem
- útlumu absorpcí
- útlumu vlivem mnohonásobných odrazů

Útlum odrazem

Útlum odrazem vzniká na základě částečného odrazu energie vlny na vstupním impedančním rozhraní (dielektrikum – kovová stěna) a na výstupním impedančním rozhraní (kovová stěna – dielektrikum). Na vstupním rozhraní dochází k vyššímu útlumu u elektrické složky pole a pouze její malá část přechází na výstupní rozhraní. U magnetické složky pole naopak dochází na vstupním rozhraní pouze k minimálnímu útlumu a útlum vyšší nastává na výstupním rozhraní.

Útlum absorpcí

Útlum absorpcí vzniká pohlcením energie elektromagnetické vlny při průchodu stínicí přepážkou vlivem tepelných ztrát.

Útlum vlivem mnohonásobných odrazů

Útlum vlivem mnohonásobných odrazů vzniká při dopadu elektromagnetické vlny na vodivou stínicí přepážku, kdy dochází k jejímu rozložení na odraženou vlnu a vlnu postupující, u které dochází na výstupním rozhraní k opakovanému odrazu.[56]

Efektivita stínění [dB]	Kategorie - hodnocení
0 ÷ 10	Nedostatečné stínění
10 ÷ 30	Stínění pro minimální požadavky
30 ÷ 60	Stínění dostačující pro většinu běžných požadavků
60 ÷ 90	Velmi dobré stínění
90 ÷ 120	Vysoce kvalitní stínění

Tabulka 6 Hodnocení elektromagnetického stínění dle orientačních hodnot SE [56]

1.10 Faktory ovlivňující dynamické mechanické vlastnosti polymerů

1.10.1 Teplota

Teplota má výrazný vliv na chování polymerů. Při pokojových teplotách se polymery chovají jako pevné (tuhé) látky, které mají určitý modul a pevnost. Se zvyšující se teplotou polymer měkne a přechází do kaučukovitého stavu a dochází k poklesu soufázového modulu, zatímco ztrátový modul vykazuje maximální hodnotu v oblasti teploty skelného přechodu, a ztrátový činitel s rostoucí teplotou výrazně roste. Z toho vyplývá, že moduly (dynamický, relaxační, Youngův) polymerů se mění se změnou teploty. Důležitou oblastí, ve které dochází ke změnám mechanických a fyzikálních vlastností polymerů je oblast teploty skelného přechodu.

1.10.2 Frekvence

Dynamická měření se obecně provádějí při konstantní teplotě na rozsahu několika frekvencí, nebo jako teplotní závislost při konstantní frekvenci. Při nízkých frekvencích se polymer chová jako kaučukovitý. V oblasti vysokých frekvencí se nachází ve sklovitém stavu. Ztrátový modul vykazuje maximální hodnotu při frekvenci, která odpovídá inflexnímu bodu na křivce soufázového modulu. Ztrátový činitel vykazuje maximální hodnotu při frekvenci, která je nižší než pro ztrátový modul. V případě, že aplikujeme superpozici teplota-čas na viskoelastické chování polymerů, potom bude mít zvyšování teploty stejný účinek na měřené chování jako vzestup času nebo pokles frekvence.

1.10.3 Krystalinita

Při navození vhodných termodynamických podmínek (zejména teploty) bude velké množství polymerů krystalizovat, pokud jsou ochlazeny z taveniny. Strukturní změny, které v polymerech při tomto procesu probíhají, mají velký vliv na dynamické mechanické vlastnosti. Soufázový modul se zvyšujícím se stupněm krystalinity obecně stoupá. Tento efekt je jasně vidět v okolí skelného přechodu. Šířka maxima ztrátového modulu obecně stoupá s krystalinitou, i když při vysokých teplotách poněkud klesá. Zvětšující se šířka je brána jako důkaz zvyšujícího se stupně uspořádání.

2 Experimentální část

Tato část diplomové práce se věnuje provedeným experimentům, popisu použitých materiálů, popisu metodiky experimentů a vyhodnocení dosažených výsledků. Cílem pokusů bylo vyrobit biodegradabilní nanokompozitní tenké folie a otestovat jejich vybrané tepelné, elektrické a elektromagnetické vlastnosti.

Jako matrice v nanokompozitu byla použita kyselina polymléčná (PLA), a jako plnivo byla využita krátká odpadní vlákna juty. Nanokompozitní fólie byly připraveny ve dvou sériích. V první sérii byla použita chemicky neošetřená vlákna juty, ve druhé chemicky ošetřená jutová vlákna. Každá série se skládala z 5 vzorků, podle různého přídavku plniva. Vlákna juty byla před přidáním do fólií rozemleta na vysokoenergetickém planetovém mlýně na průměr vláken v řádu nanometrů. U Vyrobených nanokompozitních fólií byly otestovány vybrané vlastnosti.[57,58,59]

2.1 Metodika

2.1.1 Materiál

Jutová vlákna pochází z Indie a jedná se o krátká odpadní vlákna juty vyřazená při průmyslovém zpracování jutových textilií. Použitá odpadní krátká vlákna juty měla hustotu $1,58 \text{ g/cm}^3$, Youngův modul pružnosti 20 GPa, mezní pevnost v tahu 440 MPa a protažení 2%.

Vlastnost	Hodnota	Jednotka
Hustota	1,58	g/cm^3
Youngův modul pružnosti	20	GPa
Pevnost v tahu	440	MPa
Protažení	2	%

Tabulka 7 Vlastnosti jutových vláken

Kyselina polymléčná (PLA) byla vyrobena společností NatureWorks LLC, USA a byla zakoupena od místního dodavatele Resinex, Česká Republika. Tato polymléčná kyselina firmy NatureWorks se prodává pod obchodním názvem Ingeo®. Jedná se o biopolymer vyráběný z obnovitelných zdrojů, tudíž je ekologicky šetrný. Získává se polymerizací kyseliny mléčné, vyráběné kvašením rostlinných cukrů. Použitá PLA má hustotu $1,25 \text{ g/cm}^3$ a průměrnou molární hmotnost (M_w) 200 000. Jako rozpouštědlo byl použitý chloroform, který byl zakoupený od firmy Thermofisher, Česká Republika.

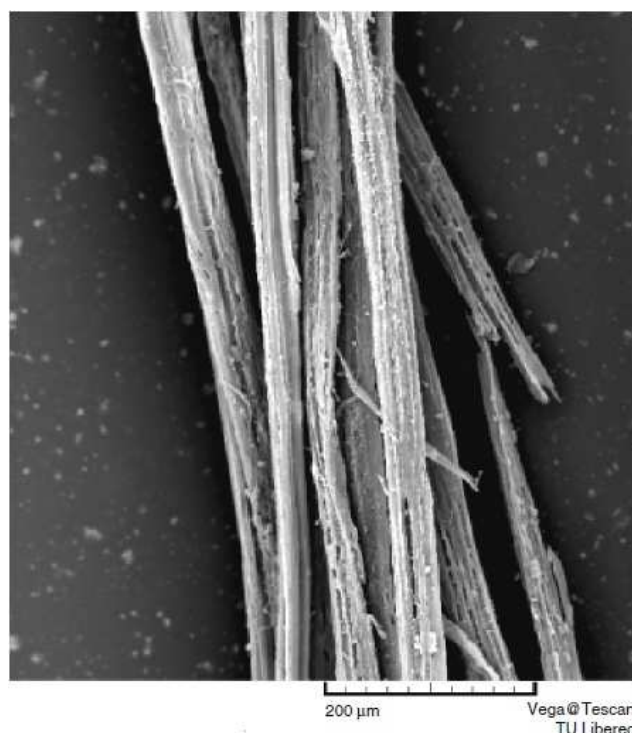


Obrázek 11 Granulát PLA

2.1.2 Chemické ošetření krátkých odpadních vláken juty

Pro účely zkoumání vlivu necelulózového obsahu na výsledné vlastnosti kompozitu, byly připraveny nanokompozitní folie s neupravenými vlákny juty a nanokompozitní folie s chemicky ošetřenými vlákny. Chemické ošetření vláken bylo provedeno za účelem odstranění nečistot a necelulózového obsahu z jutových vláken. Chemické ošetření jutových vláken bylo provedeno tímto postupem. Prvním krokem bylo použití 4% roztoku hydroxidu sodného při teplotě 80°C po dobu 60 minut. Poté byl použit chlornan sodný v koncentraci 7 g/l po dobu 120 minut při pokojové teplotě a hodnoty pH mezi 10 – 11. Následně byla vlákna zbavena chlóru působením 0,1% siřičitanu sodného při teplotě 50°C po dobu 20 minut. Morfologie jutových vláken po

chemickém ošetření byla ověřena na rastrovacím elektronovém mikroskopu Tescan TS5130-SEM při urychlovacím napětí 30kV.



Obrázek 12 Chemicky neupravená jutowá vlákna

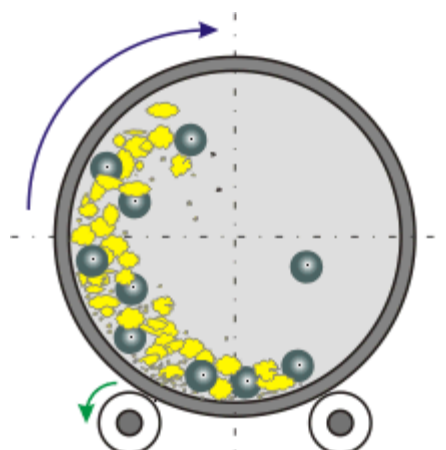
2.1.3 Příprava nanovláken juty

Chemicky ošetřená i neošetřená nanovlákna juty byla získána rozemletím vláken juty na vysokoenergetickém planetovém kulovém mlýně FritschPulverisette 7.

Planetový kulový mlýn funguje tak, že vzorek (vlákna juty) je vložen do mlecí misky spolu s mlecími kuličkami neboli perlami. Tyto mlecí misky jsou upevněny na centrálním disku. Při spuštění mlýnu se misky otáčejí kolem své osy a zároveň rotují proti směru kolem osy centrálního disku. Výrazným kinetickým působením kuliček a jejich třením o stěnu misky je vzorek efektivně rozemlet.

Pro běžné, konvenční, planetové mlýny je maximální možný rozsah otáček omezen na cca 800 otáček za minutu. Existuje i planetový mlýn FritschPulverisette 7

Premium line, který se liší hlavně upnutím mlecích misek. U běžného planetového mlýna se miska upíná dovnitř centrálního disku (pomocí SelfLock Technology). To umožňuje zvýšení maximálních otáček na 1100 otáček za minutu a tím i zvýšení kinetické energie a mlecího výkonu o 150%. Mlecí doba pro dosažení nanovelikosti mletých částí se tak výrazně snižuje.



Obrázek 13 Planetový kulový mlýn

Byla zvolena metoda mokrého mletí, které je mletí v kulovém mlýně prováděno za přítomnosti destilované vody. Byla použita mlecí miska ze Sinterkorundu o objemu 80 ml a zirkonové kuličky o průměru 3 mm. Samotné mletí probíhalo 3 hodiny. Poměr kuliček k materiálu byl stanoven na 10:1 a rychlost otáček byla udržována na 850 otáčkách za minutu s obrácenou rotací mlecích misek. Po skončení mokrého mletí byla jutová nanovláknina oddělena od vody odstředěním při 4000 otáčkách za minutu a zároveň převedena do rozpouštědla isopropylalkoholu, aby se zabránilo vytvoření rohovité vrstvy na povrchu nanovláken juty během sušícího procesu.

Distribuce neboli rozložení velikostí vláken po mokrému mletí, jak chemicky neošetřených (UTWMJNF) tak chemicky upravených vláken (TWMJNF) byla změřena na přístroji Malvern zetasizer nanoseries.

Princip měření tohoto přístroje je založen na principu dynamického rozptylu světla. Před vlastním měřením byla nanovláknna rozptýlena v deionizované vodě a navíc byl roztok před charakterizací vložen na 5 minut do ultrazvuku Bandelin.

Dále byla pozorována morfologie částic pomocí autoemisního elektronového mikroskopu (FESEM) Zeiss s urychlujícím napětím 5kV. Pro tuto metodu byl připraven vzorek pro měření, dispergací 0,01g vláken ve 100 ml acetonu. Poté se kapka tohoto roztoku umístila na hliníkovou fólii, kde se po vysušení pozlatila.

2.1.4 Příprava tenkých nanokompozitních fólií

V rámci experimentu bylo pro testování zhotoveno 9 různých fólií. Jedna fólie byla pouze z matrice PLA bez přidaných nanovláken juty, abychom mohli porovnávat vliv různých koncentrací výztuže v PLA matici oproti fólii ze 100 % PLA. Dále byly vyrobeny nanokompozitní fólie s 1%, 3%, 5 % a 10% hmotnostním obsahem výztuže. Jako výztuž byla použita nanovláknna juty bez chemické úpravy a nanovláknna juty, která byla chemicky ošetřena. Nanokompozitní fólie byly vytvořeny vmícháním vypočteného hmotnostního procentuálního obsahu výztuže do 5 % roztoku PLA v chloroformu v magnetickém míchadle. Míchání probíhalo při pokojové teplotě po dobu 3 hodin. Rozmíchaný roztok byl dále dán na 10 minut do ultrazvuku Bandelin. Výsledná směs byla nalita na teflonový plech, kde byly folie uchovány při pokojové teplotě 2 dny, dokud se úplně nevysušily. Po vysušení se už výsledná fólie pouze sundala z teflonové formy. A v této podobě už byly fólie připraveny pro testování výsledných vlastností vytvořených tenkých nanokompozitních fólií.

2.1.5 Testování tenkých fólií pomocí DMA a DSC

Parametry vzorků a průběhu měření tenkých nanokompozitních fólií pomocí metod DSC a DMA.

Diferenční skenovací kalorimetrie (DSC)

Chování 100% PLA folií a nanokompozitních fólií při teplotě tání a krystalizace bylo zkoumáno pomocí přístroje DSC 6 Perkin Elmer s využitím softwaru Pyris a celé měření probíhá v atmosféře dusíku. Pro měření byl odvážen vzorek o hmotnosti 10 mg. Vzorek byl zahříván rychlostí 5 °C za minutu a to od teploty 25 °C do teploty 200 °C. Měření jednoho vzorku tedy trvalo 35 minut. Krystalinita [%] PLA byla odhadnuta z entalpie obsahu PLA v nanokompozitu, použitím poměru mezi teplem tání studovaného materiálu a teplem tání nekonečného krystalu stejného materiálu.

$$\% \text{ Krystalinita} = \left(\frac{\Delta H_f}{w * \Delta H_0} \right) * 100 \%$$

Kde ΔH_f je měrné skupenské teplo tání vzorku a ΔH_0 je měrné skupenské teplo tání 100%krystalického PLA ($\Delta H_0=93\text{J/g}$) a w je hmotnostní zlomek PLA v nanokompozitu.



Obrázek 14DSC 6 Perkin Elmer

Dynamická mechanická analýza (DMA)

Dynamická mechanická analýza (DMA) je důležitá technika, která se používá k měření mechanických a viskoelastických vlastností materiálů. Metoda je založena na principu dynamického namáhání materiálu a zaznamenávání fyzikálních vlastností vláken měnících se v závislosti na rozdílných frekvencích, teplotách anebo časech. Pomocí této metody je možné získat informace o teplotě skelného přechodu, míře mechanických ztrát v materiálu, stupni krystalizace a míře orientace, dále o teplotní stabilitě, například o stárnutí materiálu. Pro tuto práci byla využita tahová zkouška.

Dynamické mechanické vlastnosti nanokompozitních fólií byly testovány v režimu tahu na přístroji DMA DX04T RMI vyrobeném v České Republice. Měření bylo prováděno při konstantní frekvenci 1 Hz, deformační amplitudě 0,05 %, teplotním rozsahu 35 až 100°C s rychlostí ohřevu 5°C za minutu a mezerou mezi rameny 30 mm. Vzorky byly připraveny nařezáním pásků o šířce 10 mm a délce 40 mm. Bylo změřeno celkem 9 vzorků.



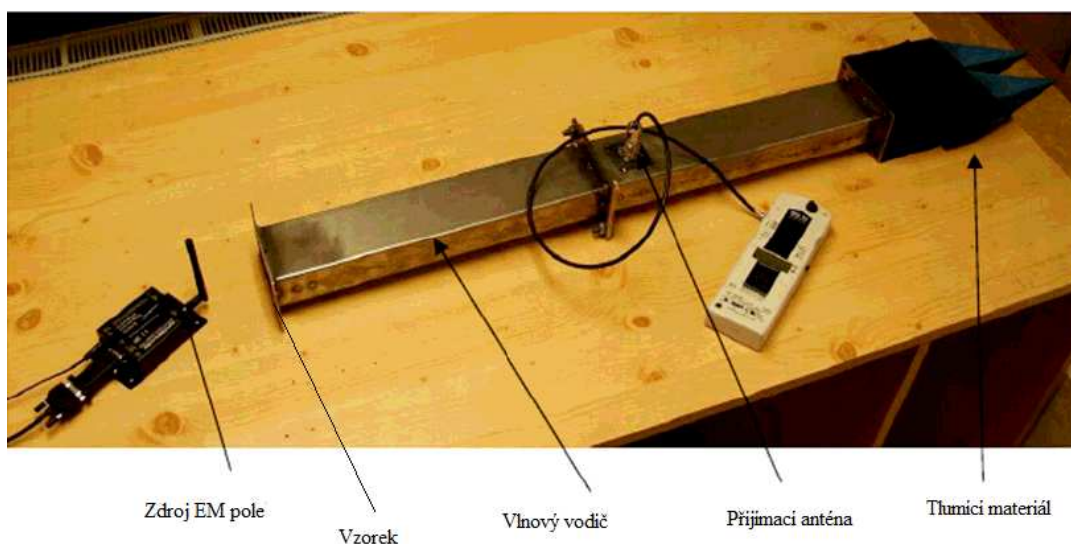
Obrázek15DMA DX04T RMI

2.1.6 Měření elektrické rezistivity

Ke zjištění elektrických vlastností byl použit přístroj High Resistance Meter 4339B Hewlett Packard. Byla měřena jak povrchová rezistivita, tak i objemová rezistivita všech námi zkoumaných nanokompozitních fólií PLA s přídavkem ošetřených i neošetřených nanovláken. Měření bylo prováděno za teploty vzduchu 22°C a při 29,5% relativní vlhkosti vzduchu. Při měřícím napětí 100 V.

2.1.7 Měření elektromagnetického stínění

Elektromagnetické stínění bylo charakterizováno útlumem intenzity elektromagnetického pole, změřeným pomocí jednoduchého zařízení znázorněném na obrázku 16. Princip vlnového vodiče byl použit k změření EM stínění materiálu.



Obrázek 16 Aparatura pro měření elektromagnetického stínění

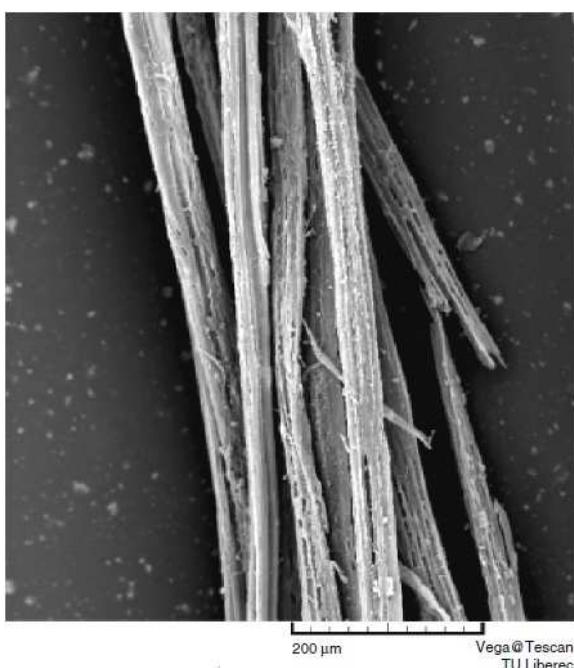
V zařízení jsou použity dva vlnové vodiče. Jeden vlnový vodič je připojen na přijímací anténu. Konec tohoto vlnového vodiče je naplněn a obklopen nasycenou uhlíkovou pěnou, která absorbuje elektromagnetické pole procházející skrz vzorek.

Testovaný vzorek je umístěn na vstupu do druhého vlnovodu takovým způsobem, že je orientován kolmo na elektromagnetické vlny. Vysílací anténa je umístěna před tímto vlnovým vodičem, tedy i před vzorkem, jak je vidět na obrázku 16. Zdrojem elektromagnetického pole je modul ZigBee pracující při frekvenci 2,4 GHz, který se využívá ke generování elektromagnetických vln.

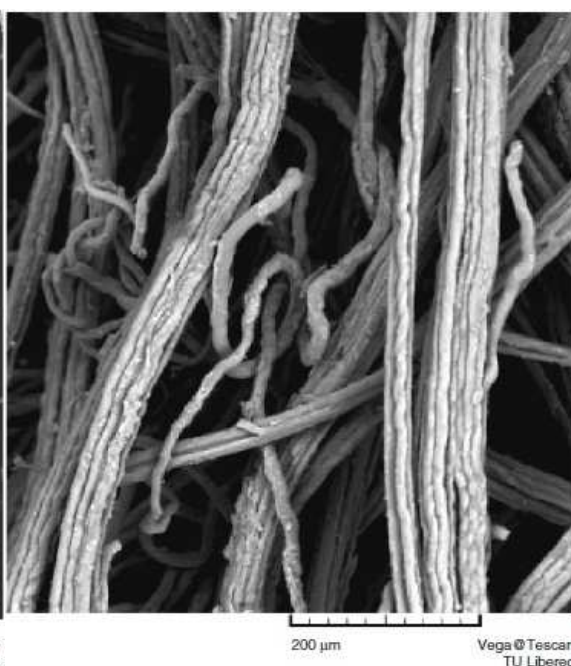
3 Výsledky a diskuze

3.1.1 Morfologie krátkých odpadních jutových vláken po chemickém ošetření

Po provedení chemické úpravy jutových vláken bylo studováno odstranění necelulózového obsahu, jak je vidět na obrázku 17, 18 a 19. Porovnáním obrázků 17 a 18 vidíme, že po merceraci nedošlo k výraznému snížení průměru vláken.



Obrázek 17 Neupravená vlákna juty



Obrázek 18 Vlákna juty po merceraci

Naopak na obrázku 19 je vidět, že po bělení vláken juty došlo k výraznému snížení průměru vláken. Více či méně podobné průměry vláken po merceraci ukazují pouze částečné odstranění necelulózového obsahu. Což je způsobeno silnou vazbou mezi ligninem a esterem celulózy. Výrazným snížením průměru jutových vláken po bělení, se prokázalo odstranění necelulózového obsahu ve větší míře.

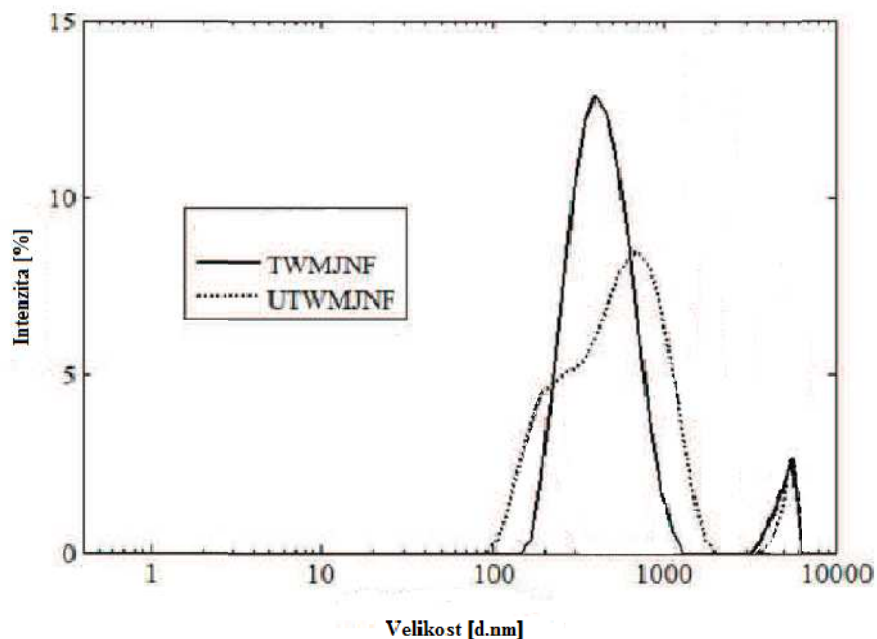


Obrázek 19 Vlákna juty po bělení

3.1.2 Morfologie a velikostní distribuce jutových vláken po mletí

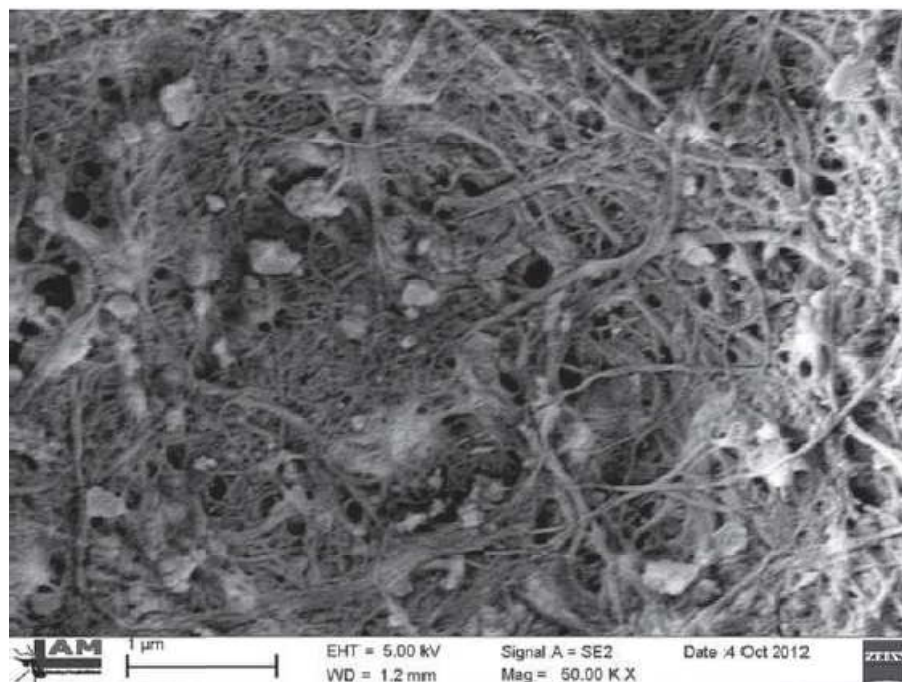
Po mokrém rozemletí krátkých odpadních jutových vláken ve vysoko energetickém planetovém kulovém mlýně, bylo zjištěno, že zjemnění velikostí jutových vláken bylo rychleji pozorováno v případě chemicky ošetřených vláken než v případě neošetřených. Pomalejší tempo rozemletí v případě chemicky neošetřených, lze odůvodnit přítomností necelulózového obsahu, který drží svazek vláken vcelku a poskytuje během mokrého mletí určitou míru odolnosti proti rozmělnění.

Po 3 hodinovém mokrém mletí bylo dosaženo velikostí částic chemicky ošetřených vláken juty v průměru 443 nm, distribuce velikostí částic vidíme na obrázku 20. U neošetřených vláken bylo dosaženo velikostí v průměru 850 nm, distribuce velikostí částic je vidět také na obrázku 20.



Obrázek 20 Velikostní distribuce částic UTWMJNF i TWMJNF

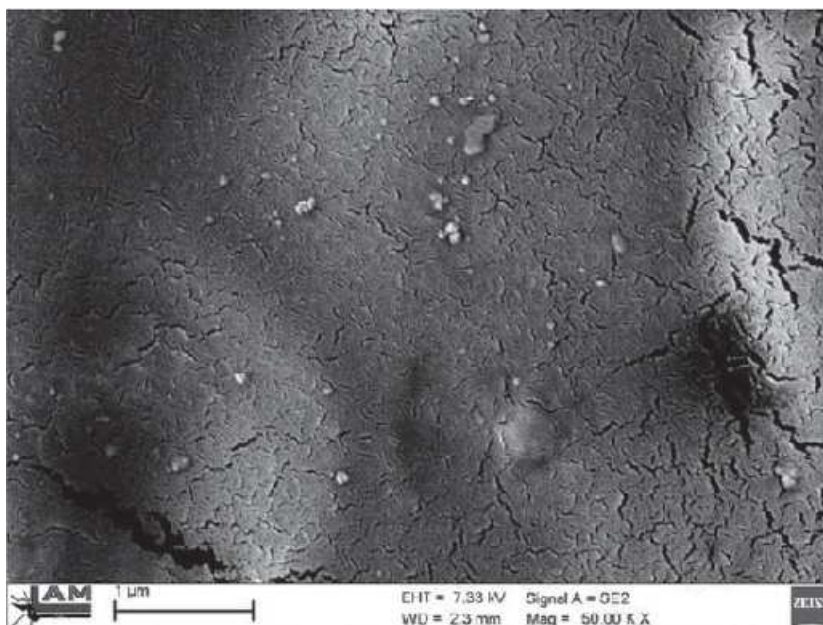
K přesnému sledování tvaru a velikosti jutových vláken po mokrém mletí, z důvodu lepšího rozlišení v řádu nanometrů, byla zvolena metoda FESEM. Na obrázku 21 je vidět vzhled namletých, chemicky ošetřených vláken v podobě nanovláken o průměru asi 50 nm. Dále můžeme vidět částice, bez toho aniž bychom rozpoznali poměry stran, tyto částice považujeme za aglomeráty neboli shluky stovek jednotlivých jutových nanovláken.



Obrázek 21 TWMJNF po mokrém mletí

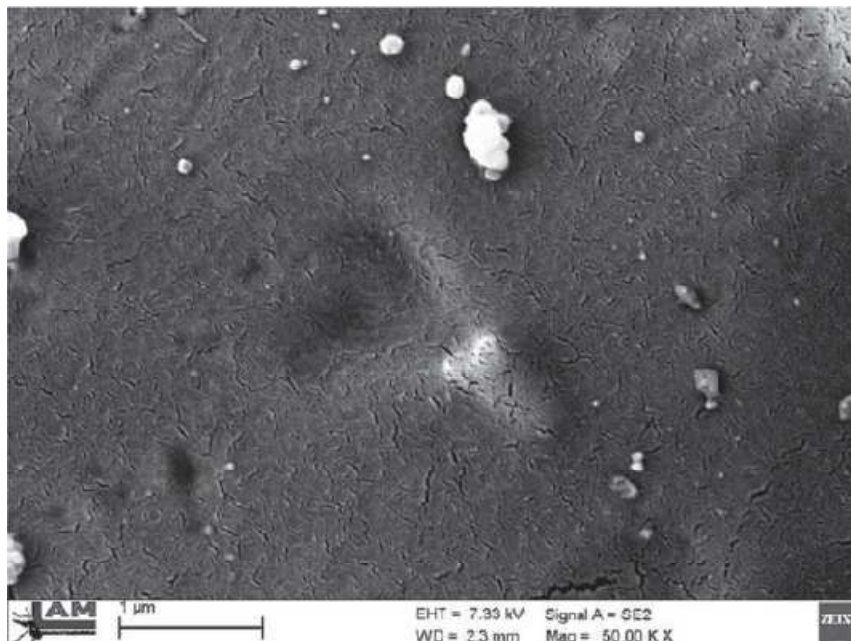
3.1.3 Morfologie nanokompozitních fólií

Pro získání představy o interakci mezi PLA matricí a jutovými nanovlákný jako plnivem, byla zkoumána morfologie nanokompozitních fólií pod mikroskopem FESEM. Na obrázku 22 a 23 vidíme, že přítomnost necelulózového obsahu a neaktivní povrch výplně ovlivňuje jednotný rozptyl výplně a způsobuje aglomeraci výplně v kompozitu. Na obrázku 22 vidíme morfologii povrchu nanokompozitní fólie PLA + 3% TWMJNF a zde můžeme potvrdit jednotný rozptyl částic s minimální aglomerací, která je způsobena jejich mechanicky aktivním povrchem, menší velikostí částic a minimálním obsahem necelulózového obsahu.



Obrázek 22 FESEM PLA/ 3%TWMJNF

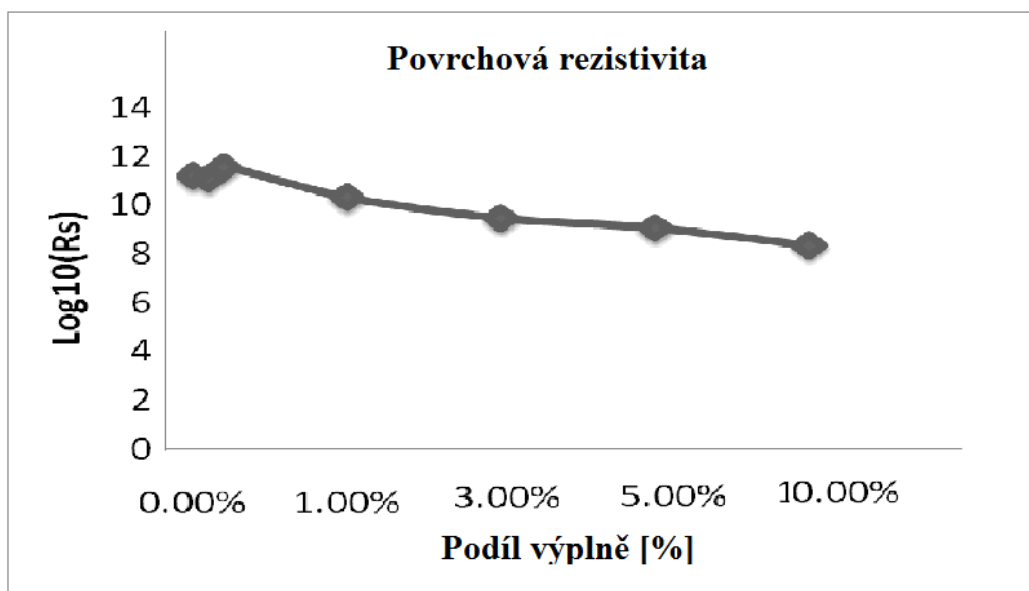
Na obrázku 23 je vidět morfologie povrchu nanokompozitní fólie PLA + 3% UTWMJNF, kde je pozorován horší rozptyl částic se zvýšenou aglomerací oproti nanokompozitní fólii s chemicky ošetřenými vlákny.



Obrázek 23FESEM PLA/ 3%UTWMJNF

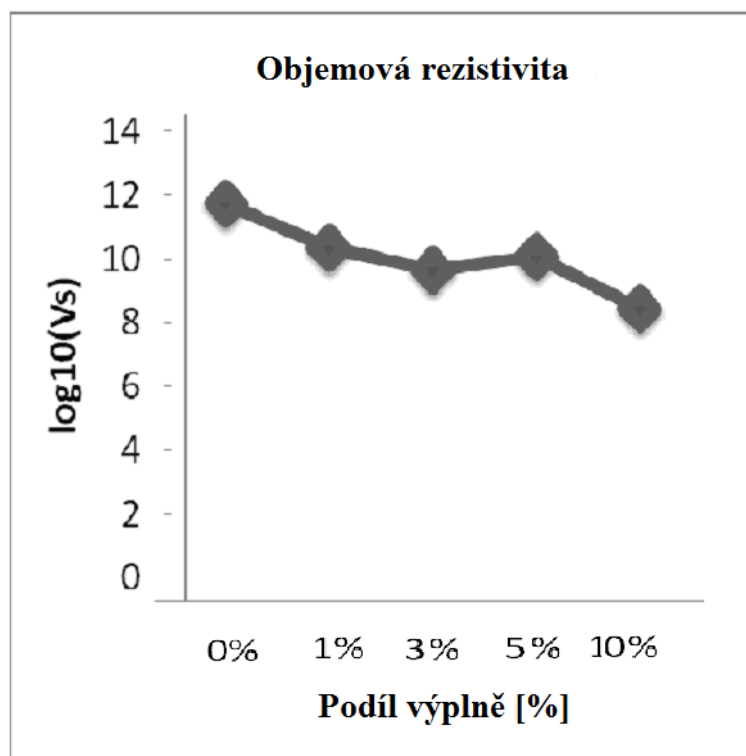
3.1.4 Povrchová a objemová rezistivita

Na grafu 1 a grafu 2 můžeme vidět logaritmy povrchové a objemové rezistivity nanokompozitních fólií s matricí PLA a s různým množstvím chemicky upravených nanovláken juty jako plniva.



Graf 1 Závislost povrchové rezistivity na množství jutových nanovláken

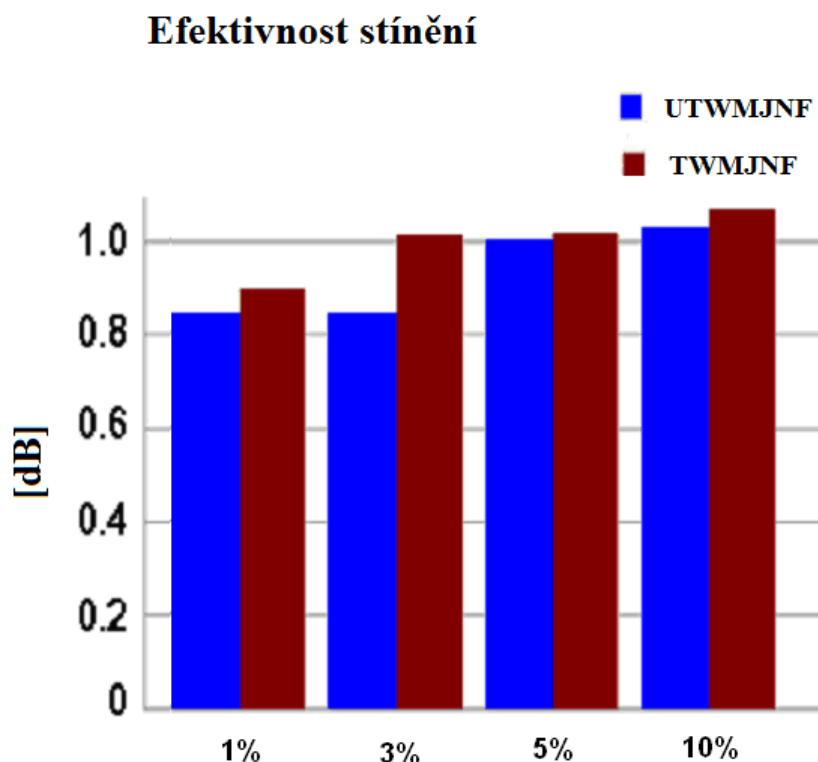
Z grafů je vidět, že jak objemová, tak i povrchová rezistivita se snižuje se zvyšujícím se množstvím chemicky ošetřených jutových nanovláken v nanokompozitní fólii. Pro chemicky neupravená jutová nanovlákná bylo pozorováno podobné chování. Z toho je vidět, že chemické ošetření nanovláken nemá výrazný vliv na hodnotu objemové ani povrchové rezistivity.



Graf 2 Závislost povrchové rezistivity na množství jutových nanovláken

3.1.5 Elektromagnetické vlastnosti

Jak vodivost materiálu, tak i efektivita stínění elektromagnetického záření je pozitivně ovlivněna přidavkem nanovláken juty do PLA matrice. Na grafu 3 vidíme mírné zlepšení v hodnotě efektivitu stínění pro nanokompozitní folie. Na rozdíl od



Graf 3 Elektromagnetické stínění PLA nanokompozitních fólií s jutovými nanovláknami

objemové a povrchové rezistivity, zde vidíme, že pro nanokompozitní fólie s chemicky upravenými nanovláknami juty se efektivita stínění zvýšila o trochu více oproti fóliím s neupravenými jutovými nanovláknami. Nicméně pro materiály používané pro elektromagnetické stínění je potřeba efektivita stínění nejméně 20 dB. Protože je efektivita stínění testovaných nanokompozitních fólií v rozmezí 0,8 až 1,1 dB, jsou pro aplikace absorpce elektromagnetických vln nepoužitelné.

3.1.6 DSC nanokompozitních tenkých fólií a její vyhodnocení

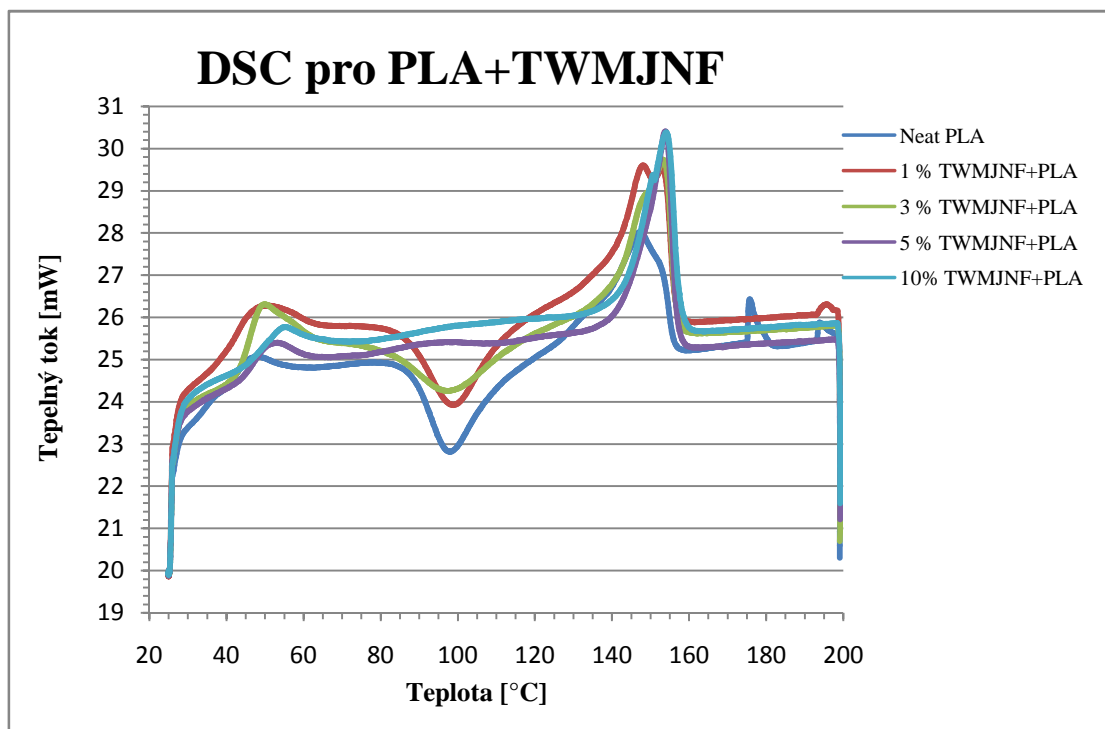
Analýza DSC byla provedena pro studium tepelného chování nanokompozitních fólií PLA s přidavkem různých koncentrací chemicky ošetřených jutových nanovláken i neošetřených jutových nanovláken. V tabulce 8 můžeme vidět chování a tepelné vlastnosti těchto tenkých nanokompozitních fólií při analýze DSC.

Vzorek	T _g [°C]	T _m [°C]	ΔH [J/g]	Krystalinita
Čistý PLA	42,35	147,79	17,33	18,63
1 %UTWMJNF +PLA	45,01	154,32	23,10	25,08
3 %UTWMJNF +PLA	40,02	152,99	19,39	21,49
5 %UTWMJNF +PLA	47,35	154,15	21,37	24,18
10 %UTWMJNF +PLA	52,34	154,48	23,79	28,43
1 %TWMJNF +PLA	42,85	153,16	20,52	22,29
3 %TWMJNF +PLA	46,02	153,15	24,74	27,43
5 %TWMJNF +PLA	46,85	153,82	25,22	28,54
10 %TWMJNF +PLA	49,01	153,97	26,39	31,53

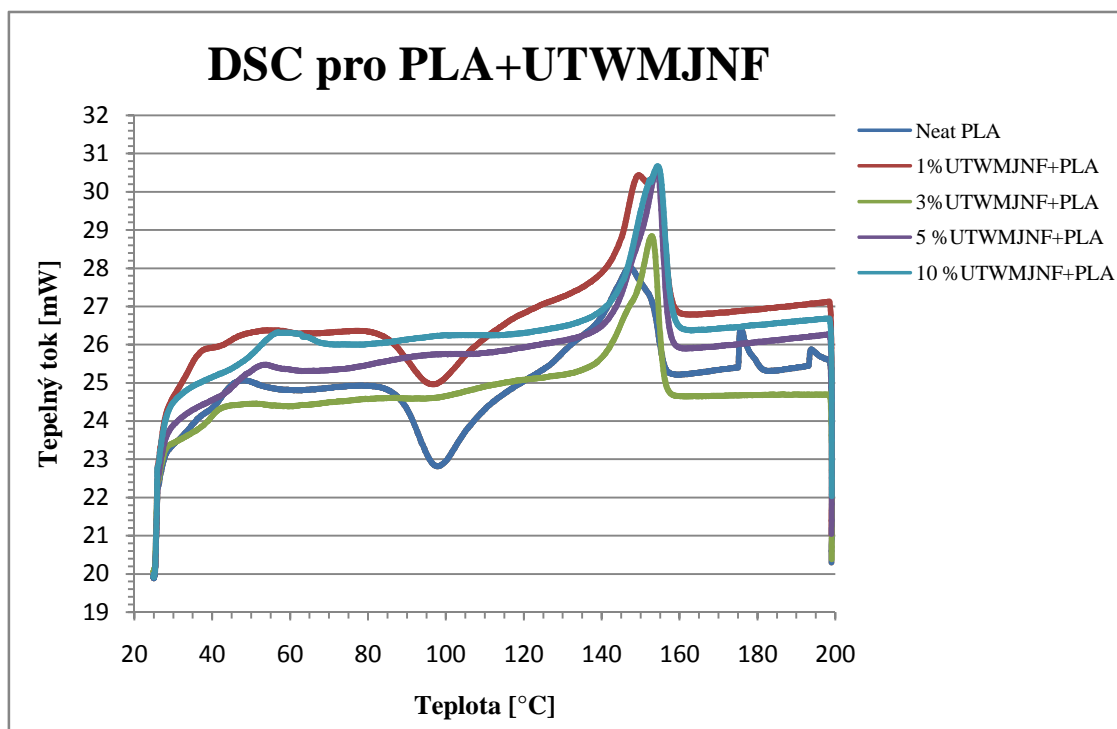
Tabulka 8 Naměřená data z DSC

Na grafech DSC 4 a 5 můžeme vidět, že teplota tání se zvýšila pro nanokompozitní fólie. Ale také můžeme vidět, že se zvýšila na podobné hodnoty jak u nanokompozitních fólií s chemicky ošetřeními, tak i chemicky neošetřeními vlákny. Z toho je vidět, že na teplotu tání neměla chemická úprava vláken podstatný vliv.

Současně fólie s obsahem nanovláknů juty mají větší nukleační schopnost a zvyšuje se schopnost krystalinity. Nárůst je pozorován už u fólií s neošetřeními nanovláknů juty, kde se zvyšuje nukleační schopnost. U nanokompozitních fólií s chemicky ošetřeními vlákny je krystalinita ještě vyšší. To je způsobeno větší interakcí povrchu ošetřených vláken s matricí PLA. U neošetřených vláken se tato schopnost snižuje důsledkem přítomnosti necelulózového obsahu. Také to může být způsobeno voskovým materiálem na povrchu neošetřených nanovláken juty.



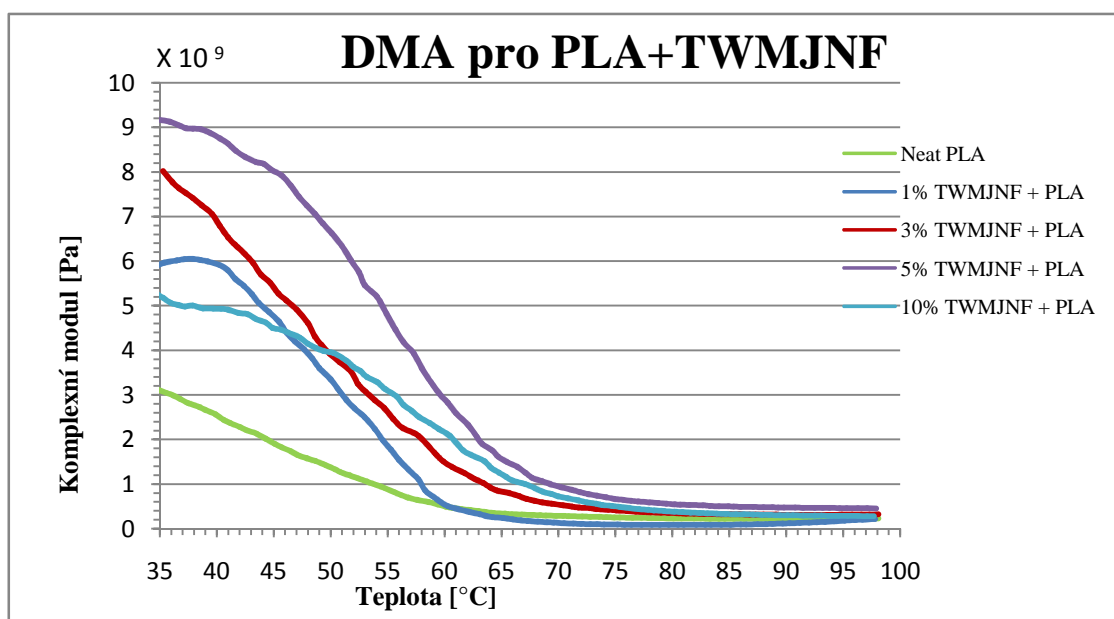
Graf 4 Hodnoty z DSC pro chemicky ošetřená nanovlákná juty



Graf 5 Hodnoty z DSC pro chemicky neošetřená nanovlákná juty

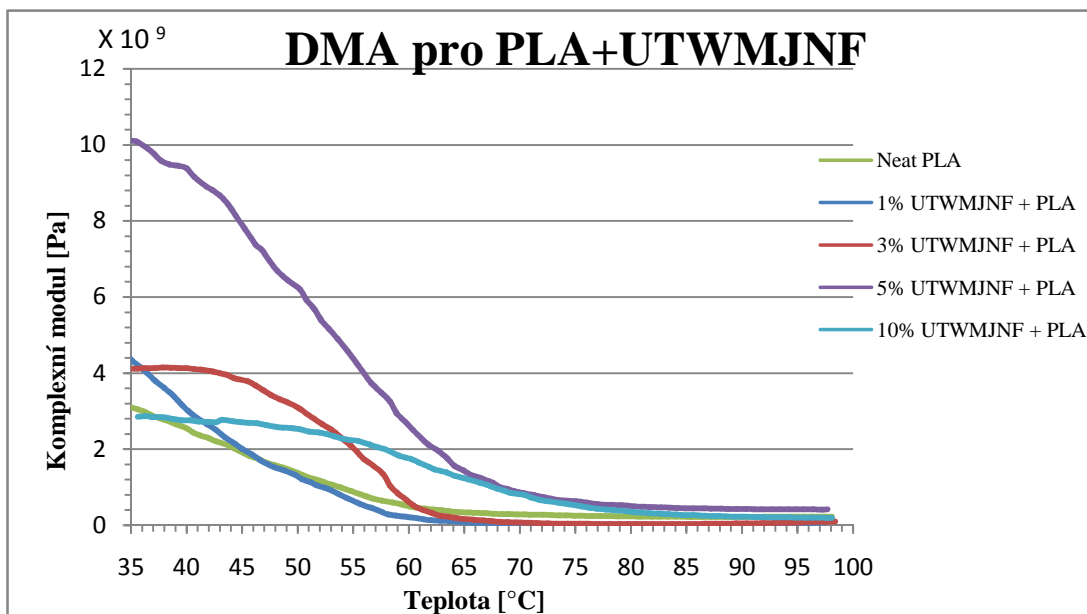
3.1.7 DMA nanokompozitních tenkých fólií a její vyhodnocení

Na grafech 6 a 7 je zobrazena závislost komplexního modulu na teplotě. Je vidět, že ke zlepšení komplexního modulu došlo u všech nanokompozitů PLA s jutovými nanovláknny. To je způsobeno rozložením napětí z matrice na jutová nanovláknna.



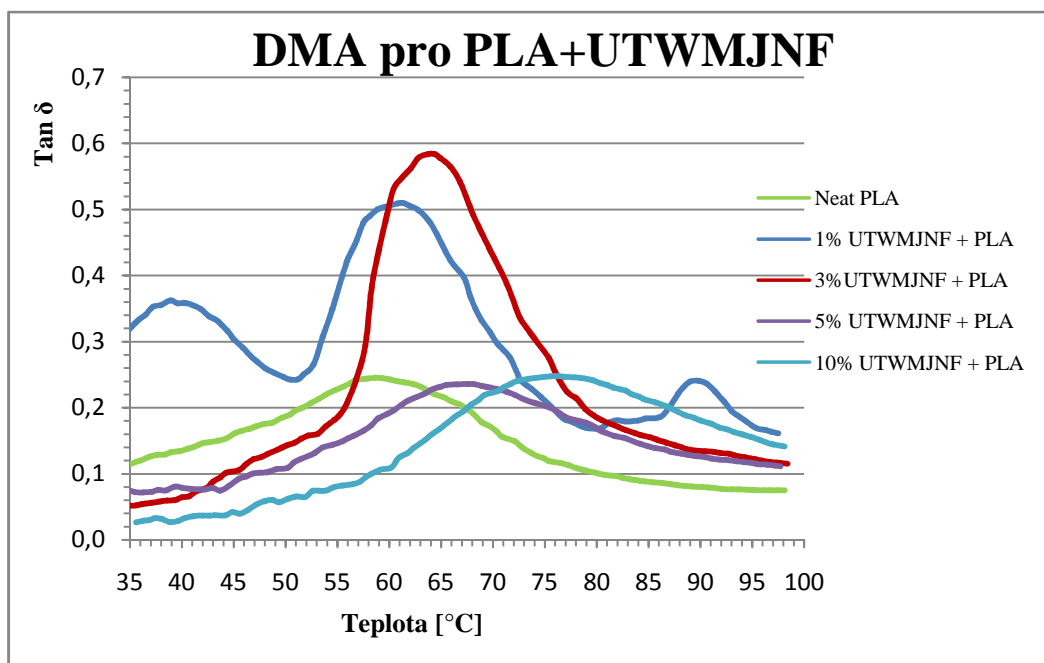
Graf 6 Hodnoty z DMA komplexní modul pro chemicky ošetřená nanovláknna juty

Na grafu 6 je vidět že pro nanokompozitní fólie s chemicky ošetřenými nanovláknny juty se hodnota komplexního modulu výrazně zlepšila pro všechny koncentrace. Největší zlepšení bylo naměřeno pro nanokompozity s 3% a 5% obsahem TWMJNF. Pro nanokompozity s 3% obsahem chemicky ošetřených jutových nanovláken byla naměřena hodnota komplexního modulu okolo 8 GPa pro 35°C. Pro 5% obsah jutových nanovláken dokonce 9 GPa pro ošetřená a 10 GPa pro chemicky neupravená jutová nanovláknna. Podle pozorování grafů můžeme říci, že 5% obsah výplně přináší z pohledu komplexního modulu nejlepší výsledky. Nanokompozitní fólie s 10% obsahem výplně dosáhly nejnižších hodnot komplexního modulu mezi testovanými nanokompozity. To znamená, že při 5% obsahu výplně dochází přidáváním dalších jutových nanovláken ke zhoršování komplexního modulu. Dalším přidáváním výplně bychom nejspíše dosáhli horších výsledků než pro 100% PLA fólii.



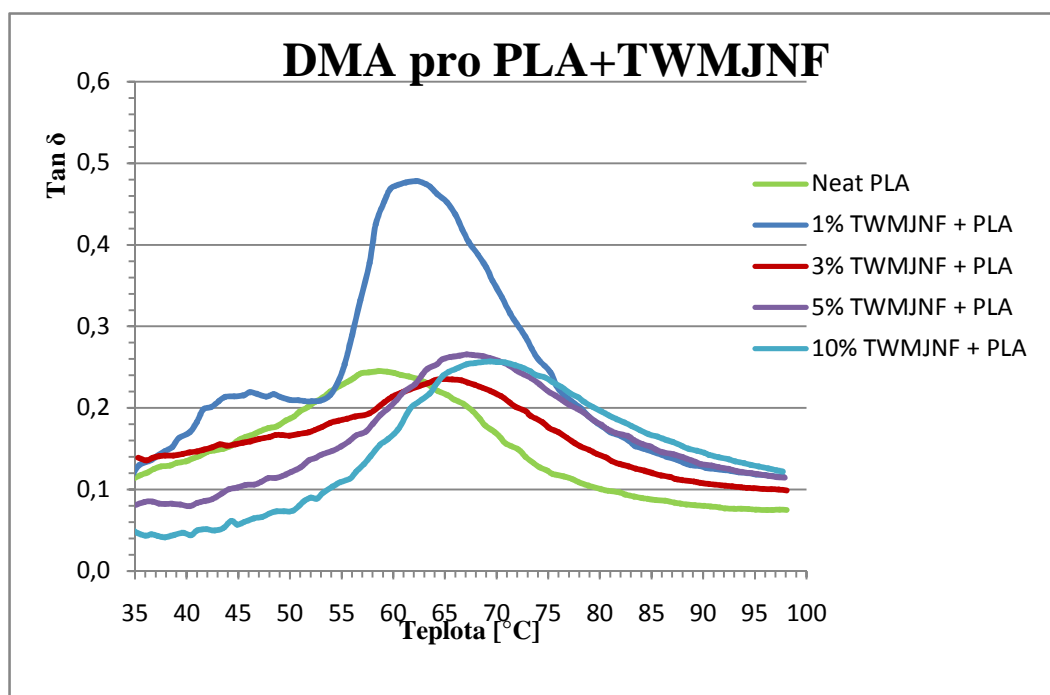
Graf 7 Hodnoty z DMA komplexní modul pro chemicky neošetřená nanovlákná juty

Poměr ztrátového modulu k elastickému modulu je definován jako mechanický ztrátový faktor neboli ztrátový úhel $\tan \delta$. Tlumicí vlastnost materiálu je definována jako schopnost materiálu udržovat rovnováhu mezi elastickou a viskózní fází v polymerní struktuře.



Graf 8 Hodnoty z DMA tan δ pro chemicky neošetřená nanovlákná juty

Z grafu 8, kde je zobrazen průběh $\tan \delta$ v závislosti na teplotě pro nanokompozitní fólie s chemicky neupravenými jutovými nanovláknami, je vidět, že pro nanokompozitní fólie s přídatkem 1% a 3%, došlo ke zhoršení tlumících schopností materiálu. Což může být způsobeno nedostatečně aktivním povrchem neošetřených nanovláken juty a tím pádem nedostatečnou interakcí plniva s matricí PLA. Jak bylo poznamenáno výše, tato špatná interakce je nejspíše způsobena necelulózovým obsahem na povrchu vláken. Pro nanokompozity s 5% a 10% obsahem neošetřených nanovláken je z grafu patrné, že došlo ke zvýšení tlumících schopností nanokompozitních fólií. To je způsobeno vyšším obsahem nanovláken a i přes jejich částečně neaktivní povrch a necelulózový obsah je zde větší míra interakce mezi matricí a plnivem a díky tomu se zvýšila tlumící schopnost materiálu. Proto je také nejvyšší zlepšení pozorováno pro nanokompozitní fólii s 10% obsahem neošetřených nanovláken.



Graf 9 Hodnoty z DMA $\tan \delta$ pro chemicky ošetřená nanovlákná juty

Pro nanokompozitní fólie s chemicky upravenými jutovými nanovláknami vidíme vývoj $\tan \delta$ na grafu 9. Z grafu je vidět, že oproti fóliím s chemicky neošetřenými vlákny dochází ke zlepšení tlumících vlastností materiálu nejen pro 5% a 10% obsah

chemicky upravených nanovláken, ale už i pro nanokompozitní fólii s 3% obsahem. To je nejspíše způsobeno lepší interakcí mezi matricí PLA a chemicky upravenými nanovlákný juty. Pouze pro nanokompozitní fólii s 1% obsahem chemicky upravených vláken došlo ke zvýšení $\tan \delta$ a ke zhoršení tlumicí schopnosti materiálu.

Závěr

Cílem této diplomové práce bylo připravit nanokompozity PLA s jutovými nanovláknami a ověřit jejich vlastnosti.

Jako plnicí materiál byla použita odpadní vlákna juty. Pro porovnání vlivu necelulózového obsahu byly vytvořeny dvě série vzorků. První série nanokompozitních fólií byla vytvořena s přidavkem chemicky neošetřených jutových nanovláken. Druhá série byla vytvořena s nanovláknami juty, která byla před mletím chemicky ošetřena a zbavena necelulózového obsahu. Jak je vidět na obrázku 19 po bělení došlo k výraznému zmenšení průměru vláken, což potvrzuje odstranění necelulózového obsahu. Také byla vytvořena jedna čistá PLA fólie, podle které byl hodnocen vliv plniva.

Nanovláknami juty byla vyrobena mletím za mokra ve vysoko energetickém planetovém mlýně. Tato metoda byla zvolena, protože se jedná o jednoduchý, levný a k životnímu prostředí šetrný způsob k získání nanovláken. Průměr nanovláken dosáhl až 50 nm po 3 hodinách mokrého mletí. Tato technika je velmi dobrá pro průmyslové použití k výrobě nanovláken z krátkých odpadních vláken vyprodukovaných textilním průmyslem.

Poté následovalo vytvoření vlastních tenkých nanokompozitních fólií. Na obrázku 22 pro fólie s chemicky ošetřenými nanovláknami můžeme potvrdit jednotný rozptyl částic s minimální aglomerací, která je způsobena jejich mechanicky aktivním povrchem, menší velikostí částic a minimálním obsahem necelulózového obsahu. V případě fólií s chemicky neošetřenými vlákny dochází k horšímu rozptylu jak je vidět na obrázku 23.

Při testování rezistivity bylo zjištěno, že objemová i povrchová rezistivita se zmenšovala se zvyšujícím se obsahem plniva. Na rezistivitu nemělo vliv, jestli se jednalo o chemicky ošetřená nebo neošetřená jutová nanovláknami. Efektivita elektromagnetického stínění se také zvyšuje se zvyšujícím se podílem plniva, ale zde dosahují mírně lepších výsledků nanokompozitní fólie s chemicky ošetřenými nanovláknami. Nicméně pro materiály používané pro elektromagnetické stínění je potřeba efektivita stínění nejméně 20 dB. Při měření bylo dosaženo hodnot u našich

nanokompozitních fólií mezi 0,8 až 1,1 dB, tudíž jsou pro aplikace stínění elektromagnetických vln nepoužitelné.

Výsledky z DSC dokazují zvýšenou teplotu tání pro nanokompozitní fólie, téměř bez vlivu množství plniva i chemického ošetření vláken. Také můžeme sledovat zvyšující se schopnost krystalinity se zvyšujícím obsahem plniva, navíc je vidět i pozitivní vliv chemického ošetření jutowých nanovláken, kde vidíme vyšší nárůst oproti fóliím s neošetřenými vlákny. V neposlední řadě musíme poukázat i na zvýšenou teplotu skelného přechodu pro nanokompozity s ošetřenými nanovláknami.

U výsledků DMA, je nejvíce vidět pozitivní vliv chemického ošetření nanovláken, kde všechny koncentrace plniva dosahují lepších výsledků při měření komplexního modulu, oproti čisté fólii PLA. Větší vliv je pozorován i na tlumicí schopnost materiálu. Kde už dobré tlumicí vlastnosti vykazuje fólie s obsahem 3% chemicky ošetřených nanovláken juty.

Následující zjištění dokazují poměrně zajímavé vlastnosti tohoto materiálu. Ty jsou jistě posíleny tím, že se jedná o biodegradabilní přírodní materiál. Zde je dokonce jako výplň použito krátké odpadní jutowé vlákno, které by nemělo jiné využití a skončilo v odpadu. S ohledem na poměrnou jednoduchost přípravy a možnosti tohoto způsobu výroby nanovláken v průmyslovém měřítku je možné, že se podobných materiálů dočkáme v reálném aplikačním použití.

Literatura

- [1] PETERS, Edited by S.T. *Handbook of composites*. 2nd ed. London: Chapman, 1998. ISBN 04-125-4020-7.
- [2] KRATOCHVÍL, Bohumil, Václav ŠVORČÍK a Dalibor VOJTĚCH. *Úvod do studia materiálů*. Vyd. 1. Praha: VŠCHT, 2005, 190 s. ISBN 80-708-0568-4.
- [3] MICHNA, Štefan. *Kompozitní materiály*. [online]. [cit. 2013-12-30]. Dostupné z: http://www.stefanmichna.com/download/technicke_materiany_II/kompozitni_materiany.pdf
- [4] Skripta.ft.tul.cz [online]. [cit. 30. 12. 2013]. Textilní kompozity. Dostupné na internetu: <<https://skripta.ft.tul.cz/database/data/2006-03-16/12-54-35.pdf>>
- [5] VNOUČEK, Milan. Kompozitní materiály. In: [online]. [cit. 2013-12-31]. Dostupné z: http://www.ateam.zcu.cz/download/kompozity09_10.pdf
- [6] CAMPBELL, F. *Structural composite materials*. 1. vyd. Materials Park, Ohio: ASM International, 2010, xiii, 612 p. ISBN 16-150-3037-9.
- [7] JANČÁŘ, Josef. *Úvod do materiálového inženýrství polymerních kompozitů*. 1. vyd. Brno: VUT, 2003, 194 s. ISBN 80-214-2443-5.
- [8] HULL, D. *An introduction to composite materials*. 2nd ed. Cambridge: Cambridge University Press, 1996, 326 s. ISBN 05-213-8855-4
- [9] KOŘÍNEK, Zdeněk. *Kompozity* [online]. [cit. 2014-01-05]. Dostupné z: <http://www.volny.cz/zkorinek/laminaty.pdf>
- [10] WYPYCH, George. *Handbook of fillers*. 2nd ed. Norwich, NY: Plastics Design Library, 1999, xx, 890 p. ISBN 18-842-0769-3.
- [11] TAKALA, M., M. KARTTUNEN, J. PELTO, P. SALOVAARA, T. MUNTER, M. HONKANEN, T. AULETTA a K. KANNUS. Thermal, mechanical and dielectric properties of nanostructured epoxy-polyhedral oligomeric silsesquioxane composites. *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*. 2008, vol. 15, issue 5, s. 1224-1235. DOI: 10.1109/TDEI.2008.4656229. Dostupné z: <http://ieeexplore.ieee.org/lpdocs/epic03/wrapper.htm?arnumber=4656229>

- [12] FUSE, N., M. OKADA, Y. OHKI, Y. MURATA, Y. SEKIGUCHI a T. TANAKA. Photoluminescence in polyamide/mica and polyethylene/ MgO nanocomposites induced by ultraviolet photons. *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*. 2008, vol. 15, issue 5, s. 1215-1223. DOI: 10.1109/TDEI.2008.4656228. Dostupné z: <http://ieeexplore.ieee.org/lpdocs/epic03/wrapper.htm?arnumber=4656228>
- [13] BREULMANN, Michael, Andreas KÜNKEL, Sabine PHILIPP, Valentine REIMER, Kai O. SIEGENTHALER, Gabriel SKUPIN a Motonori YAMAMOTO. Polymers, Biodegradable. *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH, 2000-06-15. DOI: 10.1002/14356007.n21_n01. Dostupné z: http://doi.wiley.com/10.1002/14356007.n21_n01
- [14] RUTKOWSKA, Maria, Katarzyna KRASOWSKA, Aleksandra HEIMOWSKA a Marek KOWALCZUK. Degradation of the blends of natural and synthetic copolyesters in different natural environments. *Macromolecular Symposia*. 2003, vol. 197, issue 1, s. 421-430. DOI: 10.1002/masy.200350736. Dostupné z: <http://doi.wiley.com/10.1002/masy.200350736>
- [15] RUDNIK, Ewa. *Compostable polymer materials*. 1st ed. Boston: Elsevier, c2008, s. 10-36. ISBN 0080453716
- [16] COPINET, Alain, Céline BERTRAND, Antoine LONGIERAS, Veronique COMA a Yves COUTURIER. *Journal of Polymers and the Environment*. vol. 11, issue 4, s. 169-179. DOI: 10.1023/A:1026056415604. Dostupné z: <http://link.springer.com/10.1023/A:1026056415604>
- [17] KIJCHAVENGKUL, Thitisilp, Rafael AURAS, Maria RUBINO, Mathieu NGOUAJIO a R. THOMAS FERNANDEZ. *Development of an automatic laboratory-scale respirometric system to measure polymer biodegradability*. *Polymer Testing*. 2006, vol. 25, issue 8, s. 1006-1016. DOI: 10.1016/j.polymertesting.2006.06.008. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0142941806001231>
- [18] AVEROUS, Luc. Biodegradable and Biobased Polymer, Biopolymer, Agropolymer, Bioplastic, Biomaterial, Compostable Packaging. [online]. [cit. 2013-12-20]. Dostupné z: <http://www.biodeg.net/>

- [19] BLACKBURN, R.S., et al. *Biodegradable and sustainable fibres*. Editor R Blackburn. Cambridge: Woodhead Publishing Limited, 2005, 456 s. ISBN 18-557-3916-X.
- [20] AHMED, Jasim a Sunil K. VARSHNEY. Polylactides—Chemistry, Properties and Green Packaging Technology: A Review. *International Journal of Food Properties* [online]. 2011, vol. 14, issue 1, s. 37-58 [cit. 2013-12-15]. DOI: 10.1080/10942910903125284. Dostupné z: <http://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/1094291090312528>
- [21] PETRUŠ, J. *Kyselina polymléčná nejen jako biodegradabilní polymer*. *ChemPoint: Vědci pro průmysl a praxi* [online]. 2011 [cit. 2013-11-06]. Dostupné z: <http://www.chempoint.cz/kyselina-polymlečna-nejen-jako-biodegradabilní-polymer>
- [22] GUPTA, A. P. a Vilam KUMAR. *New emerging trends in synthetic biodegradable polymers – Polylactide: A critique*. *European Polymer Journal* [online]. 2007, roč. 43, č. 10, s. 4053-4074 [cit. 2013-12-30]. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0014305707003850>
- [23] VINK, E. T. H., S. DAVIES a J. J. KOLSTAD. The eco-profile for current Ingeo®. *Industrial Biotechnology: The journal of biobased industries* [online]. 2010, č. 4, s. 212-224 [cit. 2013-11-06] ISSN 1550-9087. Dostupný z: http://www.natureworkslc.com/~media/The_Ingeo_Journey/EcoProfile_LCA/EcoProfile/NTR_Eco_Profile_Industrial_Biotechnology_082010.pdf
- [24] MADHAVAN NAMPOOTHIRI, K., Nimisha Rajendran NAIR a Rojan Pappy JOHN. An overview of the recent developments in polylactide (PLA) research. *Bioresource Technology* [online]. 2010, vol. 101, issue 22, s. 8493-8501 [cit. 2013-12-05]. DOI: 10.1016/j.biortech.2010.05.092. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0960852410009508>
- [25] Biologicky odbouratelné obaly z kukuřice. *Enviweb* [online]. 2004 [cit. 2013-12-06]. Dostupné z: <http://www.enviweb.cz/clanek/odpady/48862/biologickyodbouratelne-obaly-z-kukurice>
- [26] RASAL, Rahul M., Amol V. JANORKAR a Douglas E. HIRT. Poly(lactic acid) modifications. *Progress in Polymer Science* [online]. 2010, vol. 35, issue 3, s. 338-356 [cit. 2014-01-05]. DOI: 10.1016/j.progpolymsci.2009.12.003. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0079670009001154>
- [27] MATERIALS: PLA Properties Get a Boost. *Plastics Technology* [online]. 2011 [cit. 2013-11-06]. Dostupné z: <http://www.ptonline.com/products/materials-plaproperties-get-a-boost>

- [28] PARK, Seok-Hoon, Hyun Soo LEE, Jae Hoon CHOI, Chang Myeong JEONG, Myoung Hwan SUNG a Hyun Jin PARK. Improvements in barrier properties of poly(lactic acid) films coated with chitosan or chitosan/clay nanocomposite. *Journal of Applied Polymer Science* [online]. 2012-07-25, vol. 125, S1, E675-E680 [cit. 2014-12-18]. DOI: 10.1002/app.36405.
- [29] RHIM, Jong-Whan, Seok-In HONG a Chang-Sik HA. Tensile, water vapor barrier and antimicrobial properties of PLA/nanoclay composite films. *LWT - Food Science and Technology* [online]. 2009, vol. 42, issue 2, s. 612-617 [cit. 2013-12-18]. DOI: 10.1016/j.lwt.2008.02.015. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0023643808000613>
- [30] PAUL, M.-A., C. DELCOURT, M. ALEXANDRE, Ph. DEGÉE, F. MONTEVERDE a Ph. DUBOIS. Polylactide/montmorillonite nanocomposites: study of the hydrolytic degradation. *Polymer Degradation and Stability* [online]. 2005, vol. 87, issue 3, s. 535-542 [cit. 2013-12-18]. DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2004.10.011. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0141391004003623>
- [31] EHRENSTEIN, Gottfried W. *Polymerní kompozitní materiály*. V ČR 1. vyd. Praha: Scientia, 2009, 351 s. ISBN 978-80-86960-29-6. [32] MIRACLE, D. B., DONALDSON, S. L.: *ASM Handbook Volume 21: Composites*, ASM International, OH, USA 2001. ISBN 0-87170-703-9.
- [33] DWIGHT, D. W.: Glass fiber reinforcements. In: *Comprehensive Composite Materials*, Amsterdam: Elsevier, 2000, Ed. Kelly A., Zweben C. Volume 1. p. 231 – 261. ISBN 0-080437192.
- [34] KALIA, S., B. S. KAITH a I. KAUR. *Cellulose fibers: bio- and nano-polymer composites*. New York: Springer, 2011, p. cm. ISBN 978-3-642-17369-1.
- [35] REYNE, Maurice a Préface Frédérique MUTEL. *Solutions composites: thermodurcissables et thermoplastiques*. 1st ed. Paris: JEC, 2006. ISBN 978-295-2627-610.
- [36] *Přírodní textilní vlákna* [online]. [cit. 2013-12-12]. Dostupné z: kovesnický.cz/remesla/textilni_vlakna_1.html
- [37] POLÍVKA, František. *Jutovník tobolekatý* [online]. [cit. 2013-12-12]. Dostupné z: <http://botanika.wendys.cz/cizi/rostlina.php?359>
- [38] JUTEKO, spol. s r.o. [online]. [cit. 2013-12-12]. Dostupné z: http://www.juteko.cz/index.php?id_document=10057&id_site=1

- [39] JAHAN, M. Sarwar, Abrar SAEED, Zhibin HE a Yonghao NI. *Jute as raw material for the preparation of microcrystalline cellulose*. *Cellulose* [online]. 2011, vol. 18, issue 2, s. 451-459 [cit. 2013-12-12]. DOI: 10.1007/s10570-010-9481-z. Dostupné z: <http://link.springer.com/10.1007/s10570-010-9481-z>
- [40] SARWAR JANAH, M., RAWSAN, S., NASIMA CHOWDHURY D, A. a AL-MARUF, A. *Alternative pulping proces for producing dissolving pulp from jute*. *Bio Resources*. 2008, roč. 3, č. 4, s. 1359–1370.
- [41] GORIPARTHI, Bhanu K., K.N.S. SUMAN, Mohan Rao NALLURI, Mahbub HASAN a Sabu THOMAS. *Processing and characterization of jute fiber reinforced hybrid biocomposites based on polylactide/polycaprolactone blends*. *Polymer Composites*. 2012, vol. 33, issue 2, s. 237-244. DOI: 10.1002/pc.22145. Dostupné z: <http://doi.wiley.com/10.1002/pc.22145>
- [42] SAKTHIVEL, S., O. P. LAKSHMANAN, A. ZAID HAMZA, S.D. KIRUTHIKA a E. RAJADURAI. *Applications of Jute on its Overviews*. *Fibre2fashion* [online]. 2012 [cit. 2014-01-01]. Dostupné z: <http://www.fibre2fashion.com/industry-article/41/4047/applications-of-jute1.asp>
- [43] VANÍČEK, J.: Metody termické analýzy. Katedra textilních materiálů, TF, TÚ Liberec, [cit. 2013-11-25], dostupný z: <http://www.ft.tul.cz/depart/ktm/?q=cs/materialy>
- [44] DMA 8000 Dynamic Mechanical Analyzer. [online]. [cit. 2013-12-05]. Dostupné z: http://www.perkinelmer.com/CMSResources/Images/44-74431BRO_DMA8000.pdf
- [45] MENARD, Kevin P a R PRIME. *Dynamic mechanical analysis: a practical introduction*. Boca Raton, FL: CRC Press, c2008, xix, 218 p. ISBN 14-200-5312-4.
- [46] MENCZEL, Joseph D a R PRIME. *Thermal analysis of polymers: fundamentals and applications*. Hoboken, N.J.: John Wiley, c2009, x, 688 p. ISBN 04-717-6917-7.
- [47] ŠTARHA, Pavel a Zdeněk TRÁVNÍČEK. *Termická analýza*. In: [online]. [cit. 2013-12-05]. Dostupné z: http://www.agch.upol.cz/userfiles/file/pdf/Termicka_analyza.pdf
- [48] SUR, G. S, H.L SUN, S.G LYU a J.E MARK. *Synthesis, structure, mechanical properties, and thermal stability of some polysulfone/organoclay nanocomposites*. *Polymer*. 2001, vol. 42, issue 24, s. 9783-9789. DOI: 10.1016/S0032-3861(01)00527-4. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0032386101005274>

- [49] GEBHART, Benjamin. *Heat Conduction and Mass Diffusion*. New York: McGraw-Hill, 1993, 634 s. ISBN 00-702-3151-6.
- [50] ANELI, J, L KHANANASVILI a G ZAIKOV. *Structuring and conductivity of polymer composites*. Commack, N.Y.: Nova Science Publ., c1998, 326 p. ISBN 15-607-2538-9.
- [51] TANAKA, T., KOYAKO, M., FUSE, N., BANSAL, A., *Nano-composite Dielectrics: The Dielectric Nature of the Nano-Particle Environment*, IEEE Trans FM, Vol. 126, 11 stran
- [52] KICKELBICK, Guido. *Hybrid materials: synthesis, characterization, and application*. Editor Guido Kickelbick. Weinheim: Wiley-VCH, 2007, 498 s. ISBN 978-3-527-31299-3.
- [53] WOOL, Richard P, L SCHADLER a P BRAUN. *Bio-based polymers and composites: performance*. Amsterdam: Elsevier Academic Press, c2005, 620 s. ISBN 01-276-3952-7.
- [54] AJAYAN, Pulickel M, L SCHADLER a P BRAUN. *Nanocomposite science and technology: performance*. Weinheim: Wiley-VCH, 2003, 230 s. ISBN 35-273-0359-6.
- [55] PAUL, Donald R a C BUCKNALL. *Polymer blends: performance*. New York: John Wiley, 2000, 600 s. ISBN 04-713-5280-2.
- [56] SVAČINA, Jiří. *Elektromagnetická kompatibilita: Principy a poznámky*. 1. vyd. Brno: Vysoké učení technické, 2001, 156 s. ISBN 80-214-1873-7.
- [57] BAHETI, Vijay, Jiri MILITKY a Miroslava MARSALKOVA. *Mechanical properties of poly lactic acid composite films reinforced with wet milled jute nanofibers*. *Polymer Composites*. 2013, vol. 34, issue 12, s. 2133-2141. DOI: 10.1002/pc.22622. Dostupné z: <http://doi.wiley.com/10.1002/pc.22622>
- [58] BAHETI, Vijay, Jiri MILITKY a S. Z. UL HASSAN. *Polylactic Acid (PLA) Composite Films Reinforced with Wet Milled Jute Nanofibers*. *Conference Papers in Materials Science*. 2013, vol. 2013, s. 1-6. DOI: 10.1155/2013/738741. Dostupné z: <http://www.hindawi.com/journals/cpis/2013/738741/>

[59] BAHETI, Vijay a Jiri MILITKY. *Reinforcement of wet milled jute nano/micro particles in polyvinyl alcohol films. Fibers and Polymers*. 2013, vol. 14, issue 1, s. 133-137. DOI: 10.1007/s12221-013-0133-4. Dostupné z: <http://link.springer.com/10.1007/s12221-013-0133-4>

Seznam obrázků

Obrázek 1 Synergické chování složek kompozitu.[3]	15
Obrázek 2 Rozdělení kompozitních materiálů podle geometrie a orientace výztuže [5]	15
Obrázek 3 L - kyselina mléčná (vlevo) a D - kyselina mléčná	25
Obrázek 4 Syntéza PLA polymerací za otevření kruhu	26
Obrázek 5 Bavlna (vlevo) Len (uprostřed) Konopí (vpravo) [36]	37
Obrázek 6 Uspořádání mikrofibril a celulózy v buněčné stěně rostliny [35] ...	38
Obrázek 7 jutovník (<i>Corchorus capsularis</i>) [37]	40
Obrázek 8 Složení Juty [38]	41
Obrázek 9 Měřicí uspořádání DMA [44]	44
Obrázek 10 Křivka DSC [47]	48
Obrázek 11 Granulát PLA	58
Obrázek 12 Chemicky neupravená jutová vlákna	59
Obrázek 13 Planetový kulový mlýn	60
Obrázek 14 DSC 6 Perkin Elmer	62
Obrázek 15 DMA DX04T RMI	63
Obrázek 16 Aparatura pro měření elektromagnetického stínění	64
Obrázek 17 Neupravená vlákna juty	65
Obrázek 18 Vlákna juty po merceraci	65
Obrázek 19 Vlákna juty po bělení	66
Obrázek 20 Velikostní distribuce částic UTWMJNF i TWMJNF	67
Obrázek 21 TWMJNF po mokré mletí	67
Obrázek 22 FESEM PLA/ 3% TWMJNF	68
Obrázek 23 FESEM PLA/ 3% UTWMJNF	69

Seznam tabulek

Tabulka 1 Materiálové vlastnosti PLA (NatureWorks) [24]	28
Tabulka 2 Mechanické vlastnosti kompozitů v poměru 5 dílů jílů na 100 dílů polymeru [29].....	30
Tabulka 3 Propustnost vodní páry kompozitů v poměru 5 dílů na 100 dílů PLA [29]	31
Tabulka 4 Složení vybraných rostlinných vláken [38]	39
Tabulka 5 Vlastnosti vybraných přírodních vláken [38]	39
Tabulka 6 Hodnocení elektromagnetického stínění dle orientačních hodnot SE [56]	55
Tabulka 7 Vlastnosti jutových vláken.....	57
Tabulka 8 Naměřená data z DSC.....	72

Seznam grafů

Graf 1 Závislost povrchové rezistivity na množství jutových nanovláken	69
Graf 2 Závislost povrchové rezistivity na množství jutových nanovláken	70
Graf 3 Elektromagnetické stínění PLA nanokompozitních fólií s jutovými nanovlákný	71
Graf 4 Hodnoty z DSC pro chemicky ošetřená nanovlákná juty	73
Graf 5 Hodnoty z DSC pro chemicky neošetřená nanovlákná juty	73
Graf 6 Hodnoty z DMA komplexní modul pro chemicky ošetřená nanovlákná juty	74
Graf 7 Hodnoty z DMA komplexní modul pro chemicky neošetřená nanovlákná juty	75
Graf 8 Hodnoty z DMA $\tan \delta$ pro chemicky neošetřená nanovlákná juty	75
Graf 9 Hodnoty z DMA $\tan \delta$ pro chemicky ošetřená nanovlákná juty	76

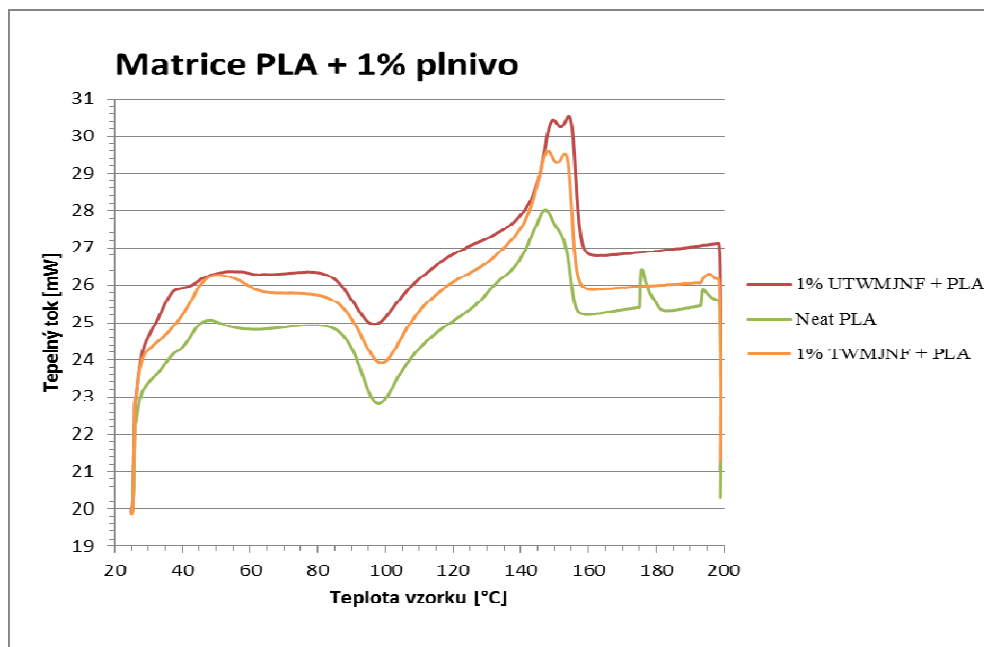
Seznam příloh

Příloha č.1 DSC porovnání UTWMJNF s TWMJNF pro jednotlivé koncentrace.

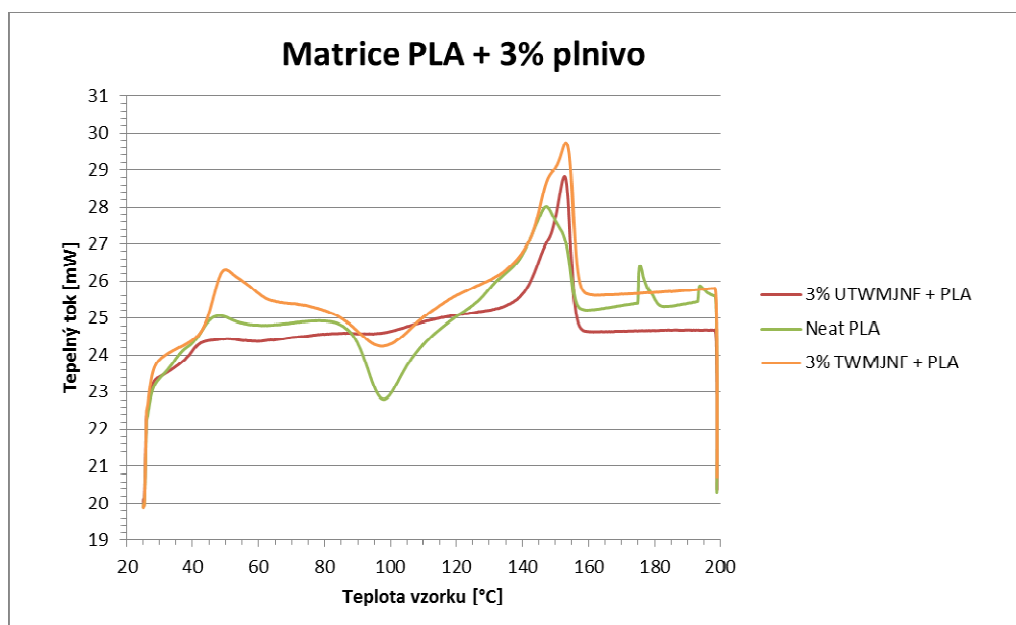
Příloha č.2 DMA porovnání UTWMJNF s TWMJNF pro jednotlivé koncentrace.

Příloha č. 1

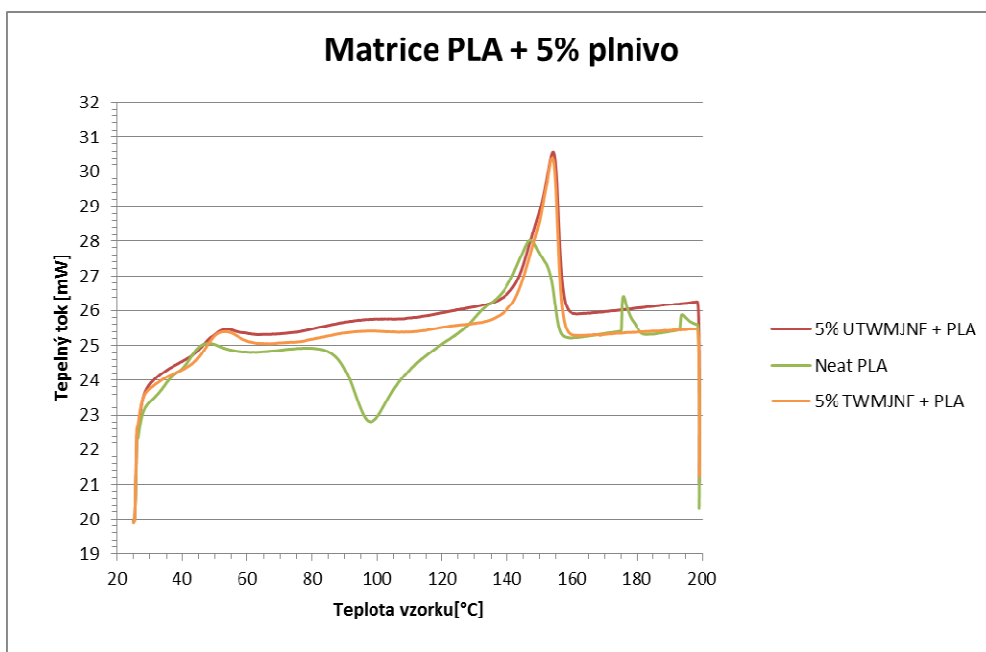
DSC porovnání UTWMJNF s TWMJNF pro jednotlivé koncentrace



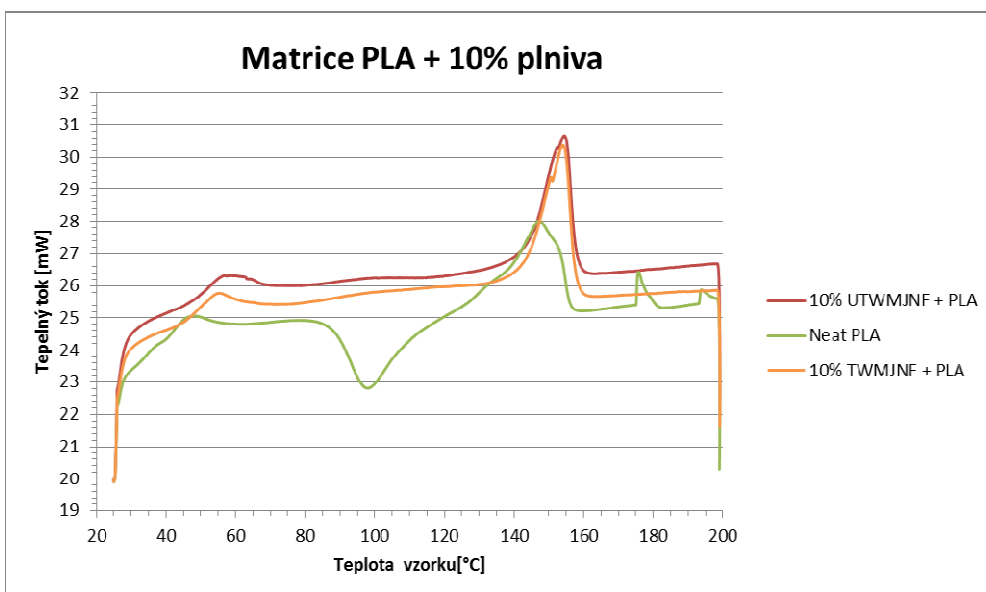
Graf1 příloha – DSC pro fólie s 1 % obsahem výplně



Graf2 příloha – DSC pro fólie s 3 % obsahem výplně



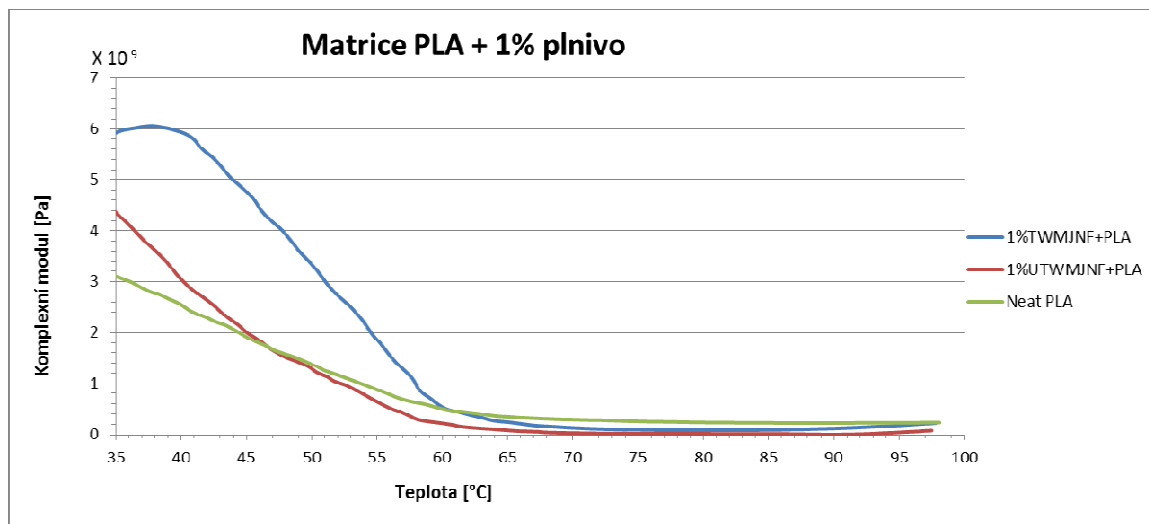
Graf3 příloha – DSC pro fólie s 5 % obsahem výplně



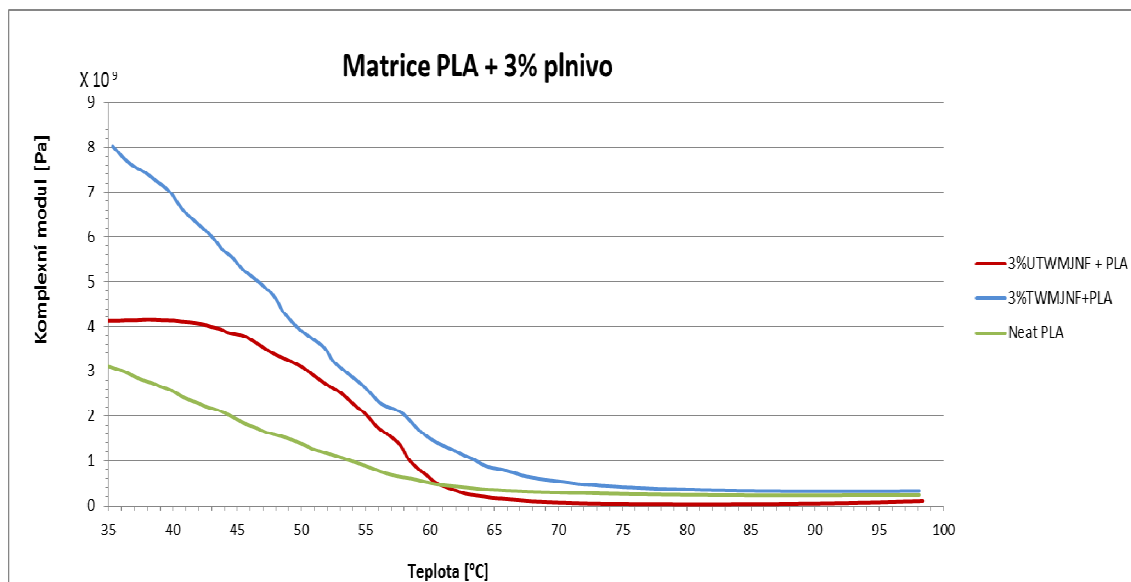
Graf4 příloha – DSC pro fólie s 10 % obsahem výplně

Příloha č. 2

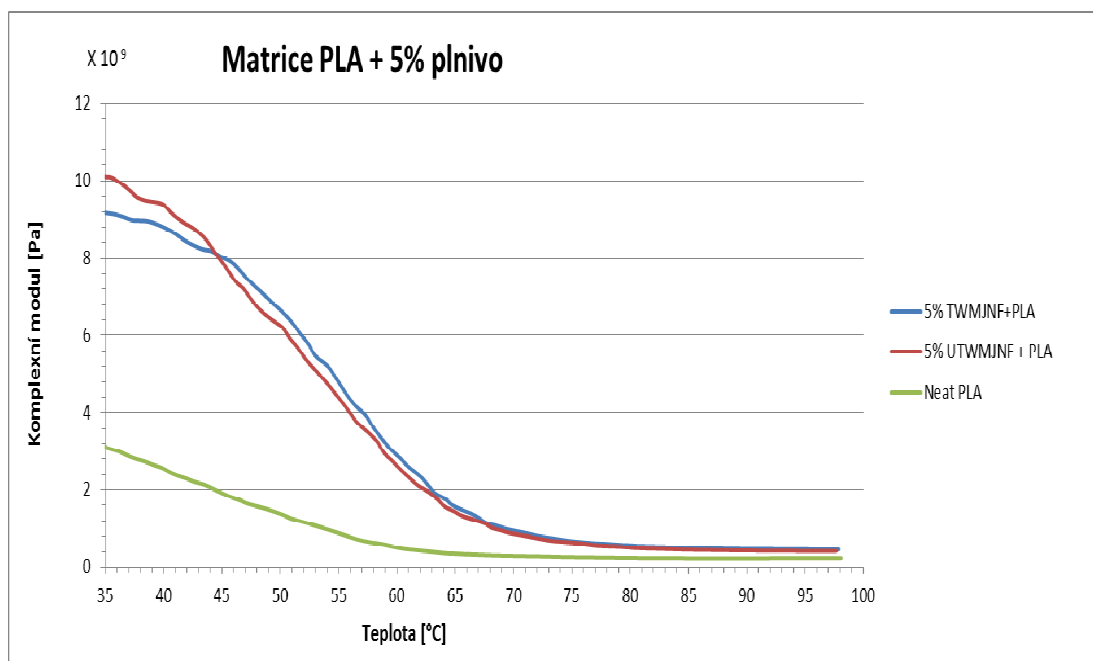
DMA porovnání komplexního modulu UTWMJNF a TWMJNF pro jednotlivé koncentrace



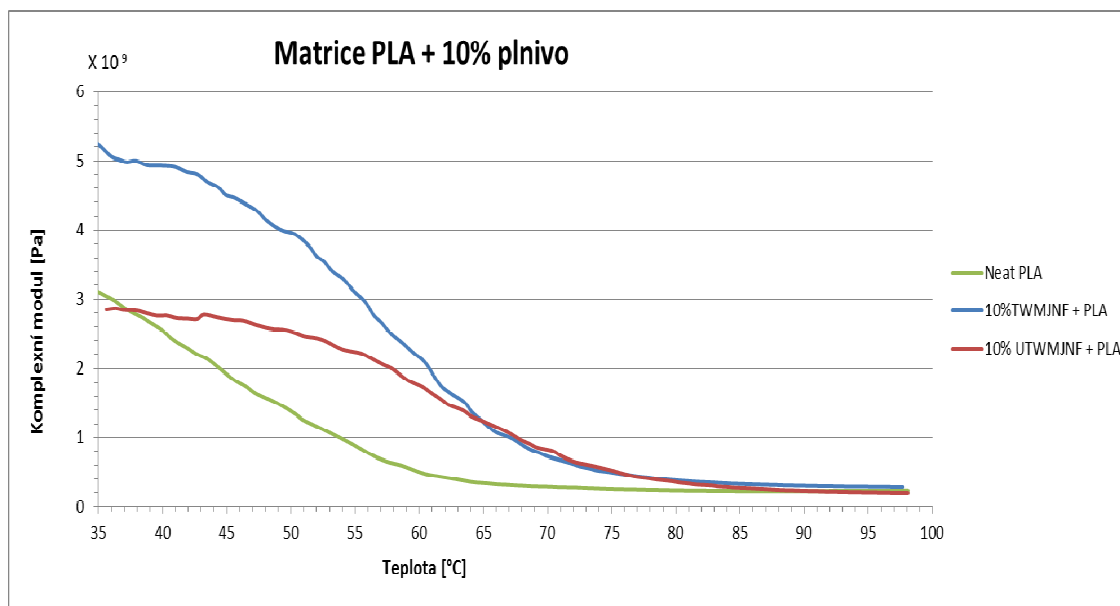
Graf5 příloha – DMA pro fólie s 1% obsahem výplně -E*



Graf6 příloha – DMA pro fólie s 3% obsahem výplně - E*

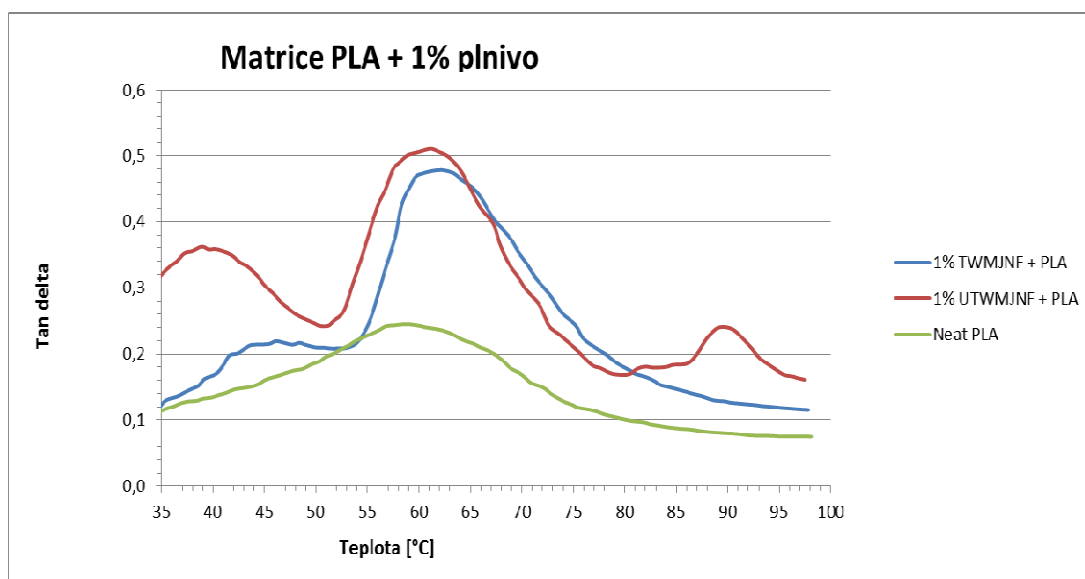


Graf7 příloha – DMA pro fólie s 5% obsahem výplně - E*

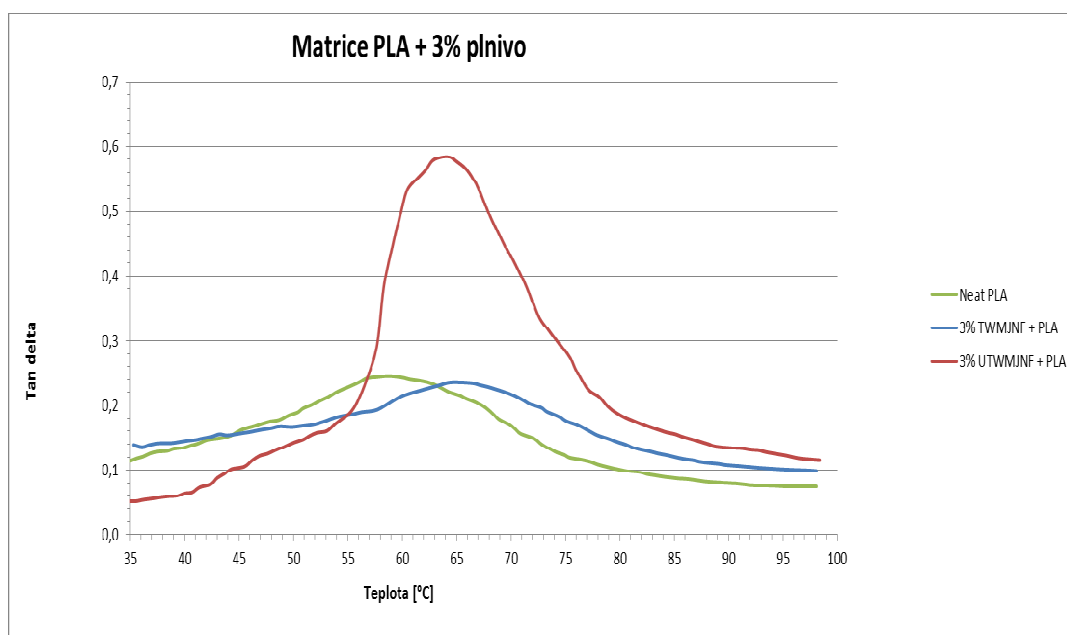


Graf8 příloha – DMA pro fólie s 10% obsahem výplně - E*

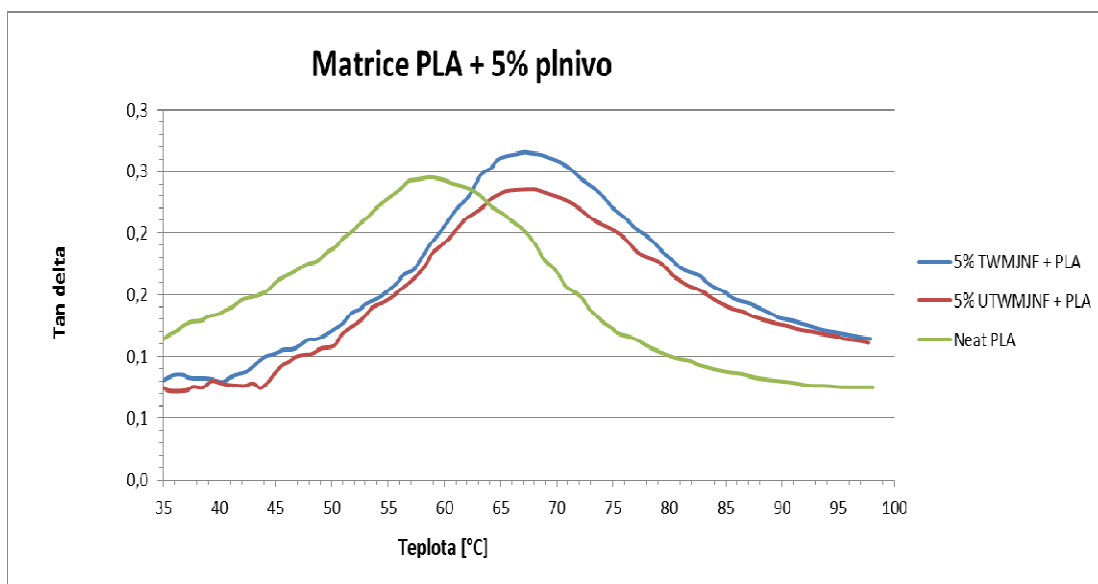
DMA porovnání $\tan \delta$ UTWMJNF a TW MJNF pro jednotlivé koncentrace



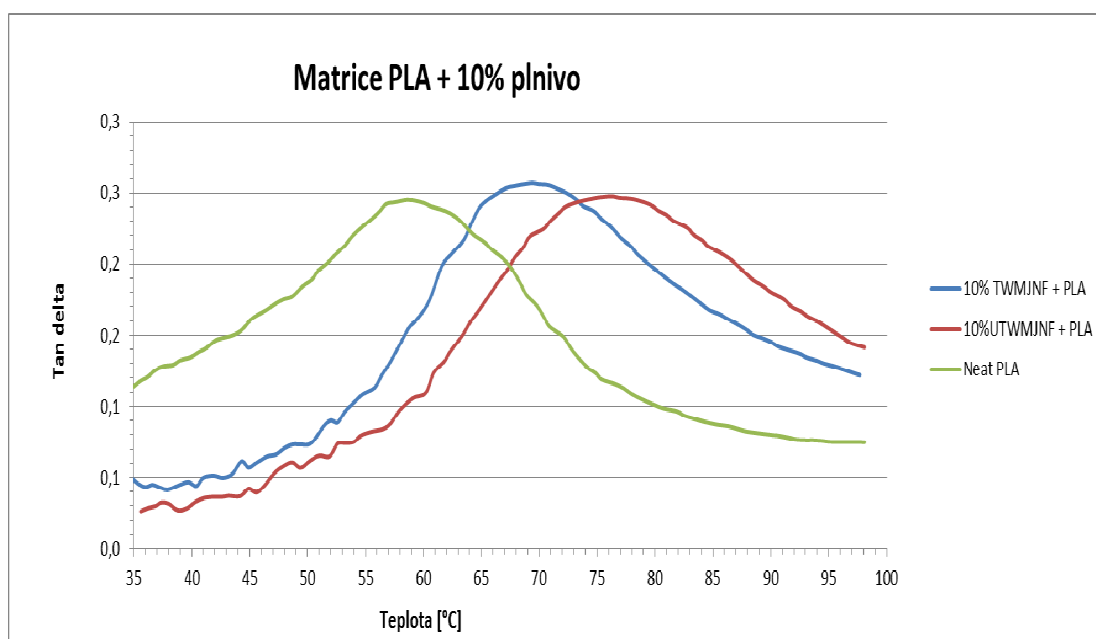
Graf9 příloha – DMA pro fólie s 1% obsahem výplně – $\tan \delta$



Graf10 příloha – DMA pro fólie s 3% obsahem výplně – $\tan \delta$



Graf11 příloha – DMA pro fólie s 5% obsahem výplně – tan δ



Graf12 příloha – DMA pro fólie s 10% obsahem výplně – tan δ